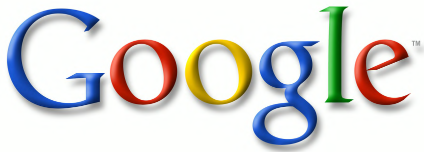
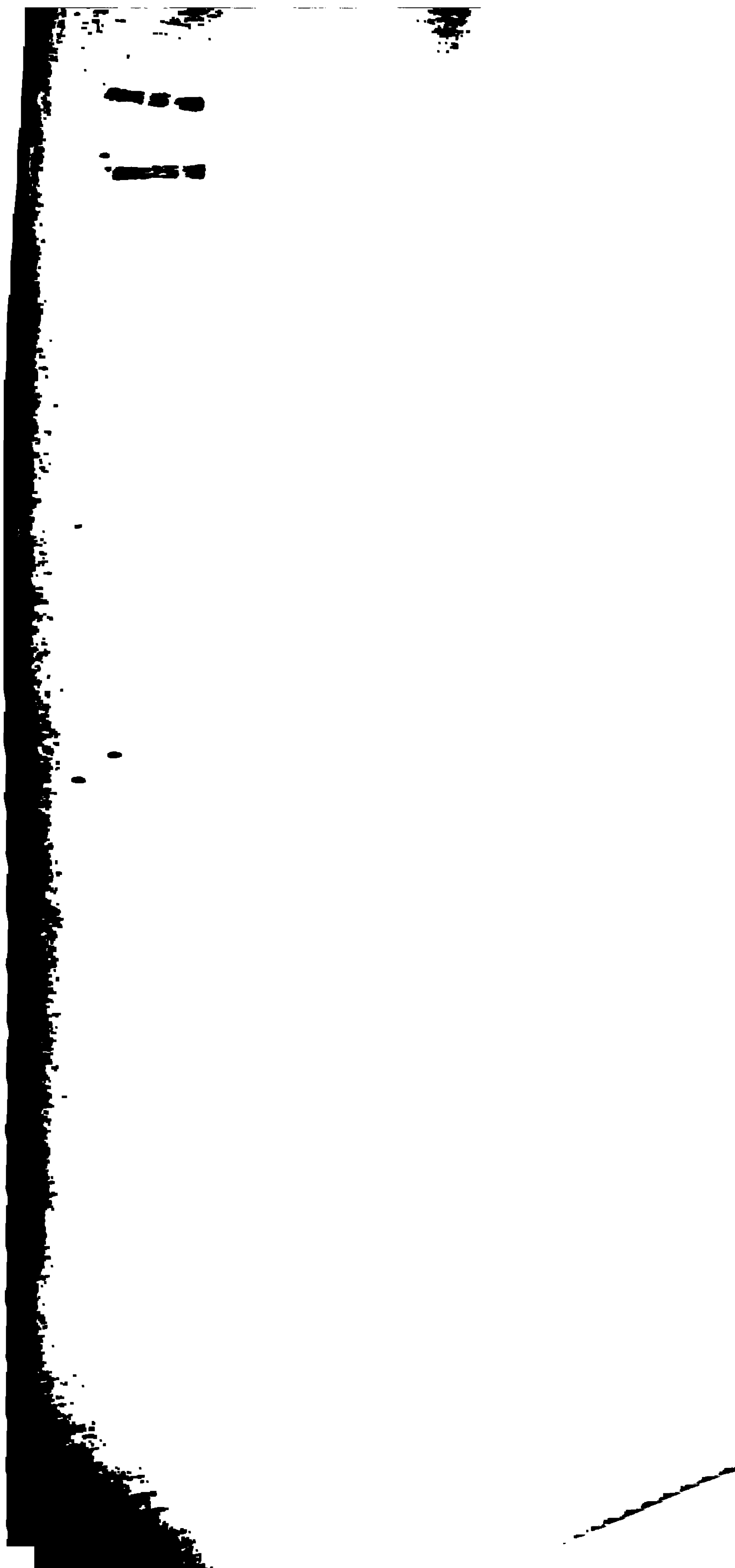



VE
RI
TS



HANDBUCH

DER

SPECTROSCOPIE

VON

H. KAYSER

PROFESSOR DER PHYSIK AN DER UNIVERSITÄT BONN.

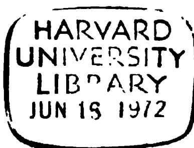
ZWEITER BAND.

MIT 4 TAFELN UND 57 FIGUREN.

LEIPZIG

VERLAG VON S. HIRZEL

1902.


HARVARD
UNIVERSITY
LIBRARY
JUN 19 1972

VORWORT ZUM ZWEITEN BANDE.

Auch bei Abfassung dieses Bandes habe ich Hülfe gesucht und gefunden, wodurch es mir möglich geworden ist, ihn schon nach einem Zwischenraum von anderthalb Jahren dem ersten Bande folgen zu lassen. Dr. H. Konen hat das Dopplersche Princip einer sehr eingehenden Discussion unterzogen, und Prof. C. Runge, der in den letzten Jahren gemeinsam mit F. Paschen wohl die ersten systematischen Untersuchungen über den Zeeman-Effect ausgeführt hat, war so freundlich, die Darstellung dieser Erscheinung zu übernehmen. Ich glaube, die elegante Entwickelung der Theorie aus seiner Feder wird ebenso willkommen sein, wie im ersten Bande seine Theorie des Concavgitters.

Der Leser wird finden, dass Runge sich sehr entschieden auf den Boden der neuesten Theorie, der Electronentheorie, stellt, was ich an den betreffenden Stellen, namentlich im dritten Kapitel, nicht gethan habe. In der That ist die Theorie zur Erklärung des Zeeman-Effectes vorzüglich geeignet und daher hierfür ausgebildet worden, während in den anderen Theilen der Spectroscopie erst die ersten Versuche einer Einführung zu verzeichnen sind.

Während so für das Zeeman-Phänomen eine einheitliche Auffassung und Darstellung möglich war, lagen auf den anderen Gebieten die Verhältnisse nicht so günstig. Es war eine recht unerfreuliche Aufgabe, die zahllosen Anschauungen der verschiedenen Autoren über die Vorgänge in leuchtenden Dämpfen aus ihren Arbeiten herauszuschälen, zu klassificiren und zu kritisiren, immer mit dem Bemühen, nichts Wichtiges zu übersehen, das Nebensächliche aber fortzulassen. Besonders undankbar ist die Arbeit dadurch, dass sie schliesslich nirgends zu positiven Ergebnissen führt, sondern meist nur zur Erkenntniss, dass alle aufgestellten Ansichten nicht genügen, die Kenntnisse noch äusserst gering sind.

Dasselbe, was ich eben von den Anschauungen über das Leuchten der Gase sagte, gilt auch von den im vierten und fünften Kapitel behandelten Fragen.

Unter solchen Verhältnissen muss ich mich darauf gefasst machen, vielfach auf Widerspruch zu stossen; auf Gebieten, wo das Wissen nicht ausreicht, fängt das Glauben an; es wird Sache der persönlichen Erfahrungen,

der persönlichen Kenntniss oder Unkenntniss bestimmter Thatsachen und Arbeiten sein, ob man die eine oder die andere Ansicht für wahrscheinlich oder falsch hält. So wird gewiss meine Stellungnahme in manchen Fragen für falsch, meine Kritik für unberechtigt gehalten werden. Ich kann nur wünschen, dass das Buch als Ganzes doch als nützlich anerkannt wird, dass es zur Aufklärung dunkler Fragen beiträgt und zu neuen Arbeiten anregt.

In Bezug auf Litteraturangaben habe ich wieder gesucht Vollständigkeit zu erreichen. Da der grösste Theil des Manuscriptes Mitte 1901 fertig war, kann sich das aber nur auf die Litteratur bis etwa Ende 1900 beziehen; so viel wie möglich habe ich freilich gesucht, auch später Erschienenes noch aufzunehmen, selbst noch bei der Correctur.

Bonn, März 1902.

H. Kayser.

INHALTSVERZEICHNISS.

KAPITEL I.

EMISSION UND ABSORPTION.

ERSTER ABSCHNITT.

Das Kirchhoff'sche Gesetz.

a) Aeltere Untersuchungen.

1. Die Erscheinungen der Emission des Lichtes sind so nahe mit denen der Absorption verknüpft, dass wir damit beginnen wollen, das Gesetz dieses Zusammenhanges abzuleiten, wie das durch Kirchhoff geschehen ist.

Schon lange vor Kirchhoff war ein solcher Zusammenhang zwischen Emission und Absorption bei der strahlenden Wärme beobachtet worden. Man nannte damals Emissionsvermögen das Verhältniss der gesammten Wärmemenge welche ein beliebiger Körper bei irgend einer Temperatur aussendet, zu derjenigen, welche eine Russschicht bei derselben Temperatur aussendet. Wegen der ungenügenden Hülfsmittel zur Messung der strahlenden Wärme, Thermosäule oder gar Thermometer oder Differentialthermometer, konnte man, mit sehr wenigen Ausnahmen, nur die Gesammtemission der Körper messen, nicht aber die Emission für die verschiedenen Wellenlängen.

Als nun solche Emissionsmessungen in der ersten Hälfte des neunzehnten Jahrhunderts sehr zahlreich durch Leslie, Melloni, Knoblauch, Provostaye und Desains und manche Andere ausgeführt wurden, fanden sich sehr erhebliche Unterschiede in der Grösse der Emission; sie erwies sich abhängig von der Substanz, von deren Dicke, von der Beschaffenheit der Oberfläche, — dasselbe Metall polirt und rauh strahlt sehr verschieden stark, — endlich von der Temperatur des Körpers. Alle diese Messungen sind sehr wenig zuverlässig, die meisten Methoden sind voller Fehlerquellen und die genaueren Bedingungen des Versuches, z. B. die Dicke der strahlenden Schicht, ist gewöhnlich nicht angegeben. Trotzdem genügten sie zu einer rohen Orientirung, z. B. so weit, dass man die Körper einigermaassen nach der Grösse ihrer Emission in eine Reihe ordnen konnte.

Dieselben Beobachter bestimmten auch das Absorptionsvermögen der Körper, worunter man den reciproken Quotienten aus der auf einen Körper auffallenden und der von ihm zurückbehaltenen Wärmemenge versteht. Diese Messung wurde nach zwei verschiedenen Methoden gemacht, je nachdem man es mit diathermanen oder adiathermanen Körpern zu thun hatte: bei ersteren wurde einfach die Strahlung irgend einer Wärmequelle direct und nach Einschaltung einer Platte der absorbirenden Substanz gemessen und die Differenz

als absorbirte Menge betrachtet. Nur ein Theil der Beobachter berücksichtigt richtig, dass ein Theil des Verlustes im zweiten Fall auf die Rechnung der Reflexion zu setzen ist. Bei adiathermanen Körpern sagte man: von auffallenden Strahlen wird ein Theil absorbirt, der Rest reflectirt. Wenn man also die reflectirte Menge misst und subtrahirt sie von der einfallenden, so hat man in der Differenz die absorbirte Menge.

2. Auch diese Messungen reichten aus, um die Stoffe nach der Grösse ihres Absorptionsvermögens ordnen zu können, und da zeigte sich denn bald, dass die beiden so aufgestellten Reihen einander gleich seien, dass also die Körper, welche stark absorbiren, auch stark emittiren, und umgekehrt. So weit die Zahlenwerthe genau genug waren, konnte man aus ihnen ersehen, dass Emissionsvermögen und Absorptionsvermögen nicht nur proportional, sondern gleich seien, und in dieser Form ist der Satz schon früh ausgesprochen worden. Besondere Versuche zeigten dies noch zuverlässiger: es sei hier nur die hübsche Methode von Ritchie[1]) erwähnt. Zwei luftdicht schliessende Kapseln sind durch eine Röhre verbunden, in der sich ein Flüssigkeitstropfen befindet, so dass das Ganze ein Differentialthermometer bildet. Genau in der Mitte zwischen ihnen ist eine Kapsel von gleichem Querschnitt aufgestellt, welche mit kochendem Wasser gefüllt ist. Die eine Seite der mittleren Kapsel ist mit Russ überzogen, die ihr zugekehrte Fläche der äusseren Kapsel mit irgend einer anderen Substanz, nehmen wir an mit Zinnober. Dann ist die zweite Seite der inneren Kapsel auch mit Zinnober überzogen, die ihr zugekehrte Fläche der zweiten äusseren Kapsel mit Russ. Bei solcher Anordnung verschiebt sich der Flüssigkeitstropfen nicht, d. h. die beiden Hälften des Differentialthermometers erwärmen sich gleich stark. Daraus ergiebt sich die Identität von Emissions- und Absorptionsvermögen: nennen wir die Wärmemenge, welche Zinnober aussendet, E, sein Absorptionsvermögen A, für den Russ aber die gleichen Grössen e und 1, so sendet auf der einen Seite die Russfläche e aus, wovon die Zinnoberfläche eA absorbirt. Auf der andern Seite sendet die Zinnoberfläche E aus, was vom Russ vollständig absorbirt wird. Da beide Hälften gleich stark erwärmt werden, ist also $eA = E$, oder $\frac{E}{e} = A$, d. h. das Emissionsvermögen ist gleich dem Absorptionsvermögen.

3. Wie in dem historischen Kapitel (Bd. I. § 25) erwähnt wurde, war Melloni der erste, welcher fand, dass die Wärmestrahlen, welche von verschiedenen Körpern und bei verschiedener Temperatur ausgesandt werden, nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ verschieden seien. Die Wärmestrahlen unterschieden sich ebenso wie die Lichtstrahlen durch verschiedene Farbe oder Wellenlänge. Aber Messungen über die einzelnen Componenten der Gesammtstrahlung, Messungen über die spectral zerlegte Wärmestrahlung

1) W. Ritchie. Experimental illustration of the equality between the radiating and absorbing powers of the same surface. Roy. Instit. Journ. **2**. p. 305—307 (1831): Pogg. Ann. **28**. p. 378—379 (1833). — Denselben Versuch schlägt E. Dorn vor: Wiedem. Ann. **26**. p. 331 (1885).

sind nicht in nennenswerther Weise ausgeführt worden. Einerseits fehlte es an Instrumenten, welche empfindlich genug gewesen wären, andererseits hatte man im Wärmespectrum keine Merkmale für bestimmte Wellenlängen, wie sie die Fraunhoferschen Linien im sichtbaren Spectrum darboten. Die wenigen Beobachtungen, die gemacht wurden, begnügten sich damit, im ultrarothen Spectrum verschiedene Regionen herauszugreifen, die von gleicher Breite waren. Da aber die Dispersionsgleichung für die betreffenden Prismen nicht bekannt war, so sagten auch diese Angaben sehr wenig, und die Regionen enthielten ganz verschiedene Stücke des normalen Spectrums.

Eine andere damals oft gebrauchte Methode, um verschiedene Qualitäten von Wärmestrahlen zu erhalten, war noch viel unbestimmter; sie bestand darin, dass man in den Gang der Strahlen diathermane Platten von Glas, Wasser u. s. w. brachte, die verschiedene aber ganz unbekannte Theile des Spectrums absorbirten. Es liess sich dadurch allerdings feststellen, dass für so gesiebte Strahlen das Absorptionsvermögen der Körper ein anderes sei, und es liess sich zeigen, dass die Zusammensetzung der emittirten Wärme erheblich verändert werde mit der Temperatur der Wärmequelle, aber viel mehr liess sich nicht erreichen. Namentlich gelang es nicht, den Beweis von der Gleichheit des Emissions- und Absorptionsvermögens auf die einzelnen Wellenlängen auszudehnen, und es ist auch kein ernstlicher Versuch in dieser Richtung aus der ersten Hälfte des Jahrhunderts zu verzeichnen.

So finden wir als Resultat der zahllosen Arbeiten über Wärmestrahlung nur das Gesetz von der Gleichheit der Gesammtemission und der Gesammtabsorption für Wärme.

4. Einen erheblichen Schritt weiter macht Ångström [1]), indem er zuerst dieses Gesetz nicht nur auf die Lichtstrahlen ausdehnt, sondern auch die Gleichheit für jede einzelne Wellenlänge behauptet. Sein Versuch, diese Behauptung durch das Experiment zu bestätigen, ist allerdings als vollkommen gescheitert zu betrachten (siehe Bd. I, § 58). Nach ihm schien nicht einmal qualitativ die Emission mit der Absorption für eine bestimmte Wellenlänge etwas zu thun zu haben.

Sehr eigenthümlich und interessant sind die Ueberlegungen, durch welche Ångström zu seiner Behauptung geführt wird. Er sagt, er stütze sich auf eine von Euler eingeführte Vorstellung, dass jedes Molekel bestimmter Schwingungen fähig sei, und dass, wenn eine Aetherwelle mit der betreffenden Schwingungszahl das Molekel erreiche, dasselbe in Mitschwingen gerathe. „Da nun ein Körper nach dem Eulerschen Grundsatz zuvörderst alle die Oscillationsreihen absorbirt, welche er selbst annehmen kann, so folgt auch daraus, dass derselbe im glühenden Zustande gerade alle die Lichtarten aussenden muss, welche er in gewöhnlicher Temperatur absorbirt."

---

1) A. J. Ångström, Optische Untersuchungen. K. Svensk. Vetensk. Akad. Handl. 1852. Pogg. Ann. **94**. p. 141—165 (1855), Phil. Mag. (4) **9**. p. 327—342 (1855).

Mit diesen Worten hat aber Ångström aus der Eulerschen Theorie etwas ganz anderes gemacht. Euler[1]) will die Oberflächenfarben der Körper erklären, und sagt, dieselben könnten entstehen entweder durch Reflexion des auffallenden Lichtes, — das sei aber ausgeschlossen, denn bei Reflexion sähen wir nicht den reflectirenden Körper, sondern ein Spiegelbild der Lichtquelle, — oder dadurch, dass die auffallenden Strahlen die Theilchen des Körpers anregen, die nun selbst emittiren. „Particulae scilicet istae minimae similes sunt cordarum tensarum, quae ad certum tantum motum tremulum sunt dispositae, et quem recipiunt, etiamsi non impellantur, dummodo simili pulsuum motu in aere jam excitato, urgeantur. Quemadmodum ergo corda tensa a sono ei, quem ea edet, aequali vel consono concitatur, ita particulae illae minimae in superficie corporis opaci sitae, a radiis ejusdem vel similis indolis, contremiscere, pulsusque undique diffundendos producere valebunt. Radii itaque lucis, quoniam omnis generis pulsus ratione frequentiae involvunt, omnes corporum particulas ad motum ciebunt;' etiamsi enim non eadem pulsuum frequentia in radiis insit, tamen dummodo fuerit duplo, triplove major vel minor, tremorem etsi debiliorem inducet." Die Farbe also, welche ein Körper zeige, hänge ab von der Spannung und elastischen Kraft der kleinsten Theilchen; ein Körper, dessen Theilchen alle Schwingungen ausführen können, erscheine weiss, einer der gar nicht schwingen kann, schwarz.

Wie man aus diesen Worten sicht, ist bei Euler von einer Absorption gar nicht die Rede, die Körper entnehmen zwar der ankommenden Welle Energie, aber sie geben sie in derselben Form wieder aus, als Licht von derselben Wellenlänge; durch die Resonanz wird nicht die kinetische Energie der Lichtbewegung geschwächt, sondern nur ein Bündel, welches etwa als paralleles in bestimmter Richtung ankommt, in ein diffus nach allen Seiten zerstreutes verwandelt. Ångström aber setzt voraus, die Theilchen absorbirten das Licht, verwandelten die aufgenommene Energie in Wärme. Damit aber verlässt er vollständig den Boden des akustischen Vergleiches, und es scheint mir recht zweifelhaft, ob die Anwendung des Resonanzprincipes überhaupt noch berechtigt ist. Die akustische Resonanz äusserst sich nie in Vernichtung der Energie einer bestimmten Wellenlänge, sondern im Gegentheil in Verstärkung derselben an bestimmter Stelle: ein über einen Resonator gegangener Wellencomplex wird zwar hinter dem Resonator den betreffenden Ton schwächer zeigen, dafür wird der Ton nach allen Seiten vom Resonator ausgesandt, und einen wirklichen Verlust an Schallenergie nimmt man nicht an. Ein sehr geringer Bruchtheil der Energie wird freilich durch Reibung an den Wänden, durch Zähigkeit, durch Steifheit der Saiten u. s. w. in Wärme verwandelt werden, aber die Reibung muss eben sehr klein bleiben, wenn der Körper in Mitschwingen gerathen soll. Resonanz und Absorption, d. h. Um-

1) L. Euler, Nova theoria lucis et colorum. In: Opuscula varii argumenti, Berolini, apud Haude & Spener 1746, p. 169—244, siehe p. 236.

wandlung der Energie in Wärme, schliessen sich also bis zu einem gewissen Grade aus.

5. Wenn man das Resonanzprincip nach Euler richtig verwenden wollte, so müsste man erwarten, dass eine Natriumflamme, die von einem Bündel parallelen weissen Lichtes durchsetzt wird, in diesem Bündel zwar das Licht der D-Linien schwächt, nach allen Seiten aber dasselbe Licht stärker ausstrahlt, als sie es für sich allein thut. Es ist wirklich ein Versuch derart von W. A. Miller[1]) angestellt worden (Bd. I, p. 94); er findet keine seitliche Verstärkung, und sieht darin einen Beweis gegen die Richtigkeit des Kirchhoffschen Gesetzes. Das ist natürlich ganz unberechtigt, denn bei Kirchhoff ist von Resonanz gar keine Rede, es könnte höchstens die Eulersche Auffassung damit widerlegt sein. Miller giebt übrigens an der betreffenden Stelle seinen Gedankengang für den Versuch, dass nämlich die Absorption nur durch Resonanz zu erklären sei, nicht wieder, und dadurch ist der Versuch bis vor Kurzem mir, und wahrscheinlich vielen anderen, ganz unverständlich geblieben.

Die Resonanzhypothese ist noch sehr oft zur Erklärung der Absorption herangezogen worden. Besonders bekannt geworden ist eine Darstellung von Stokes[2]), die er an eine Uebersetzung des Kirchhoffschen Satzes anschliesst, und die sich völlig mit der Eulerschen Auffassung deckt. Stokes sagt: „The remarkable phenomenon, that a body may be at the same time a source of light giving out rays of a definite refrangibility, and an absorbing medium extinguishing rays of that same refrangibility which traverse it, seems readily to admit of a dynamical illustration borrowed from sound. We know that a stretched string which on being struck gives out a certain note (suppose its fundamental note) is capable of being thrown into the same state of vibration by aerial vibrations corresponding to the same note. Suppose now a portion of space to contain a great number of such stretched strings, forming thus the analogue of a medium. It is evident that such a medium on being agitated would give out the note above mentioned, while on the other hand, if that note were sounded in air at a distance, the incident vibrations would themselves be gradually extinguished, since otherwise there would be a creation of vis viva. The optical application of this illustration is too obvious to need comment."

6. Der erste, welcher einen ernsthaften Versuch macht, eine Beziehung zwischen Emission und Absorption für jede Wellenlänge zu ermitteln, ist Balfour Stewart[3]), zunächst allerdings nur für Wärme. (Vgl. Bd. I, § 72.)

---

1) W. A. Miller, On photographic spectra of the electric light. Rep. Brit. Ass. 1861. Not & Abstr. p. 87—88.

2) G. G. Stokes, On the simultaneous emission and absorption of rays of the same definite refrangibility. Phil. Mag. (4) **19**. p. 193—197 (1860).

3) B. Stewart, An account of some experiments on radiant heat, involving an extension of Prevost's theory of exchanges. (Gelesen März 1858) Edinb. Trans. **22**. p. 1—20 (1861). Ein kurzer Auszug aus der Arbeit erschien: Rep. Brit. Ass. 1858, Not & Abstr. p. 23—24.

Gestützt auf die Prevostsche Vorstellung des beweglichen Gleichgewichts weiss er an der Hand einiger höchst einfacher Messungen die Gleichheit von Emission und Absorption für jede Art der Wärmestrahlung plausibel zu machen. Die Versuche sind folgende: 1. Mit der Thermosäule wird die Emission von Russ, Glas, Alaun, Selenit, Glimmer und Steinsalz bei 100° verglichen. Die ersten drei Körper strahlten fast so stark wie Russ, dicker Glimmer 92%, dünner 81%, Steinsalz 15%. — 2. Es werden verschieden dicke Schichten in Bezug auf die Quantität der Strahlung verglichen: dickes und dünnes Glas strahlt gleich viel; bei Glimmer verhalten sich die Mengen wie 100 zu 89, bei Steinsalz wie 100 zu 81 zu 64, wenn man zu immer dünneren Platten geht. — 3. Es wird nun die Emission der Platten mit der von Russ verglichen in Bezug auf die Qualität der Strahlung, wobei die Qualität geprüft wird durch die Fähigkeit der Strahlen durch Platten aus demselben Stoff hindurch zu gehen. Es zeigt sich, dass die Strahlen von Russ durch alle Platten stärker hindurch gehen, als die Strahlen, welche von der gleichen Substanz ausgehen; am auffallendsten ist der Unterschied für Steinsalz, welches für Strahlen von Steinsalz weit undurchlässiger ist, als für andere Strahlen. — 4. Endlich wird die Strahlung verschieden dicker Schichten in Bezug auf die Qualität verglichen, wieder durch die Fähigkeit eine Platte aus der gleichen Substanz zu durchdringen: Wärme von dickeren Platten geht stets leichter durch eine Platte gleicher Art, als Wärme von einer dünnen Platte.

Aus den Versuchen schliesst Stewart zuerst, dass die Strahlung nicht nur von der Oberfläche komme, wie man allgemein[1] angenommen habe, sondern auch aus dem Innern. Denn denke man sich zwischen zwei unendlichen parallelen Russschichten einmal eine dünne, dann eine dicke Platte aus Steinsalz, alles von gleicher Temperatur, so kann sich die Temperatur nicht ändern. Da die dicke Platte mehr absorbirt, als die dünne, muss sie auch mehr emittiren, und da die Oberflächen gleich sind, muss der Ueberschuss aus dem Innern kommen. Bei Glas und ähnlichen Substanzen, wo die Strahlung mit der Dicke nicht zunimmt, gilt das nicht. Aber das liege daran, dass bei diesen Körpern das von innen Ausgestrahlte absorbirt werde auf seinem Wege zur Oberfläche, und daher nichts von der inneren Strahlung austrete. Es sei aber wahrscheinlich, dass jedes Theilchen des Inneren genau in gleicher Weise nach allen Seiten strahle. Das wird bestätigt durch die Beobachtung, dass zwei Glasplatten in Berührung grade soviel strahlen, wie eine doppelt so dicke Platte. Auch eine Berechnung der mit Steinsalz ausgeführten Versuche ergiebt, dass sich die Strahlung einer dicken Platte darstellen lässt als die Summe der Strahlungen dünnerer, wenn man die Absorption der hinteren Platten in den vorderen berücksichtigt. Nun haben seine Versuche gezeigt, dass jeder Körper

1) Das ist ein Irrthum von Stewart; die Strahlung aus dem Innern war in früheren Arbeiten mehrfach berücksichtigt worden, namentlich durch Fourier, Poisson und Andere. Siehe z. B. Fourier, Mém. de l'acad. des sc. de l'Institut **5**. p. 179 (1811); Poisson, Ann. chim. et phys. (2) **26**. p. 236—281 (1824).

Strahlen, die von einer dünnen Schicht derselben Substanz ausgesandt werden, stärker absorbirt, als alle andern Strahlen. Wenn man annehme, dass Wärme von irgend einer Temperatur aus heterogenen Strahlen bestehe, so könne man folgern, dass die Absorption einer Platte ihrer Ausstrahlung gleich sei und zwar für jede Art von Strahlen.

7. Es ist ohne Weiteres klar, dass dieser Schluss kein Beweis ist; gezeigt ist nur, dass Steinsalz mehr Steinsalz-Strahlen, also mehr Strahlen, welche es selbst aussendet, absorbirt, als andere Strahlen, aber es ist nicht der geringste Nachweis erbracht, dass Emission und Absorption für diese Strahlen der Grösse nach gleich ist, ganz abgesehen davon, dass diese Strahlen auch noch einen ganz unbekannten Complex bilden, der noch einen beliebig grossen Theil des Spectrums umfassen könnte. Bei einem experimentellen Beweise, wie ihn Stewart hier versucht, hätte gezeigt werden müssen, dass z. B. Steinsalz alle die Wellenlängen emittirt, die es absorbirt, und keine anderen; ein solcher Beweis war aber mit nicht spectral zerlegtem Licht natürlich unmöglich.

Stewart sagt denn auch, er wolle einen strengeren Beweis geben: „Let (Fig. 1) AB, BC be two contiguous, equal and similar plates in the interior of a substance of indefinite extent, kept at a uniform temperature. The accumulated radiation from the interior impinges on the upper surface of the upper plate; let us take that portion of it which falls upon the particles A, in the direction DA. This ray, in passing from A to B will have been partly absorbed by the substance between A and B; but the radiation of the upper plate being equal to its absorption (since

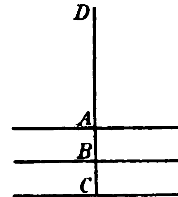


Fig. 1.

its temperature remains the same), the ray will have been just as much recruited by the united radiation of the particles between A and B, as it was diminished in intensity by their absorption. It will therefore reach B with the same intensity as it had at A. But the quality of the ray at B will also be the same as its quality at A. For if it were different, then either a greater or less proportion would be absorbed in its passage from B to C, than was absorbed of the equally intense ray at A, in its passage between A and B. The amount of heat absorbed by the particles between B and C would therefore be different from that absorbed by the particles between A and B ... But this cannot be: for on the hypothesis of an equal and independent radiation of each particle, the radiation of the particles between B and C is equal to that of the particles between A and B, and their absorption equals their radiation. Hence the radiation impinging on B, in the direction of DB, must be equal in quality as well as quantity to that impinging upon A; and consequently, the radiation of the particles between A and B must be equal to their absorption, as regards quality as well as quantity; that is, this equality between the radiation and absorption must hold for every individual description of heat."

Damit ist nach meiner Meinung auch kein strenger Beweis gegeben, wenn auch der Ideengang sehr schön, und wie wir heute, nach dem Kirchhoffschen Beweise, wissen, richtig ist. Aber ich kann nicht erkennen, dass damals nothwendig aus dem Gleichbleiben der Temperatur folgte, dass jede Schicht von jeder Wellenlänge die gleiche Quantität absorbirt. Nach den damals herrschenden Anschauungen hätte man, wie mir scheint, ebenso gut denken können, dass ein Wärmestrom von Schicht zu Schicht seiner Qualität nach geändert werden kann, trotzdem er der Quantität nach unverändert bleibt. Mussten nicht Stewarts eigene Resultate, dass Wärme von einer dicken Platte anders absorbirt werde, als die von einer dünnen, diese Auffassung stützen?

Also auch diese Betrachtung ist der vorigen nicht erheblich überlegen[1]; nur einen wesentlichen Vorzug hat sie voraus, nämlich, dass sich hier Emission und Absorption auf dieselbe Temperatur beziehen. Davon erwähnt aber Stewart nichts, wie er denn überhaupt auf die Bedeutung dieser Gleichheit vor Kirchhoffs Veröffentlichung nicht aufmerksam geworden ist.

8. Stewart will seine Hypothese, dass jedes Theilchen im Innern ganz unabhängig nach allen Seiten strahle, noch weiter prüfen, indem er untersuchen will, ob in einem beliebig gestalteten Raume, dessen Wände aus beliebigen Substanzen bestehen, welche die Strahlen theils emittiren, theils brechen und reflectiren, Temperaturgleichgewicht bestehen kann unter der Annahme, dass jedes Theilchen soviel emittirt, als es absorbirt. In Wahrheit führt er aber die Rechnung nur für eine sehr specielle Configuration des Raumes durch, indem er annimmt, ein durch eine Ebene begrenzter, sonst unbegrenzter Körper stehe einer parallelen berussten Fläche gegenüber. Er berechnet nun unter Annahme des Lambertschen Gesetzes, — dass die Intensität der von einer Fläche schräg emittirten Strahlen proportional dem Cosinus des Winkels zwischen Strahlen und Loth auf der Fläche seien, — und der gewöhnlichen Gesetze der Reflexion und Brechung die von dem Körper emittirte und absorbirte Wärmemenge, wobei natürlich die Strahlung aus dem Innern berücksichtigt wird. Indem er dann diese beiden Mengen gleich setzt, erhält er als Bedingung für das Bestehen des Gleichgewichtes, dass, wenn wir mit R die Strahlung des schwarzen Körpers, mit R_1 die des anderen Körpers und mit μ dessen Brechungsexponent bezeichnen, sein müsse:

$$R_1 = \mu^2 R.$$

Stewart sagt, dies Resultat enthalte keinen Widerspruch gegen bekannte Thatsachen, und will das als einen Beweis für die Richtigkeit der Hypothese der Gleichheit von Emission und Absorption auffassen, während es offenbar nur die Möglichkeit der Hypothese erweist.

In der Abhandlung steht allerdings nicht das Quadrat des Brechungs-

1) Lord Rayleigh ist über den Werth des Beweises anderer Ansicht: Siehe Phil. Mag. (6) 1. p. 98—100 (1901).

exponenten, sondern die erste Potenz; das ist aber ein leicht verständliches Versehen: Stewart hat die durch Brechung bei Austritt aus dem Körper bedingte Aenderung der Oeffnung eines Strahlenkegels für seine Zeichnung, d. h. für einen Querschnitt, berechnet, und nicht beachtet, dass in der Richtung senkrecht dazu die gleiche Aenderung eintritt, wodurch eben das Quadrat des Brechungsexponenten erscheint. Stewart berichtigt den Fehler aber erst 1861 [1]), nachdem in Kirchhoffs Abhandlung das richtige Resultat angegeben war.

Dass dieses nur für einen ganz speciellen Fall abgeleitete Gesetz nicht ohne Weiteres für alle Fälle als richtig anzusehen ist, hebt Kirchhoff [2]) hervor, und auch Stewart selbst sagt, die Verallgemeinerung sei „highly probable, if not rigidly demonstrated". Ich möchte noch bemerken, dass die Beweiskräftigkeit auch dadurch beschränkt ist, dass das Lambertsche Gesetz nicht für alle Körper gilt und ebenso wenig die gewöhnlichen Gesetze der Brechung und Reflexion sich auf Metalle anwenden lassen.

9. Wenn man somit Kirchhoff zustimmen muss, dass trotz der Betrachtungen Stewarts sein Satz nur eine Hypothese mit einiger Wahrscheinlichkeit bleibe, so muss man doch gebührend würdigen, wie viel Stewart aus den Resultaten seiner Versuche herauszulesen im Stande gewesen ist, und es kann kein Zweifel bestehen, dass er der erste war, der den Satz vollkommen klar auch in seinen Consequenzen erkannt hat. Besonders interessant scheint mir in dieser Beziehung folgender Ausspruch: „Let us suppose we have an inclosure whose walls are of any shape, or any variety of substances (all of a uniform temperature), the normal or statical condition will be, that the heat, radiated and reflected together, which leaves any portion of the surface, shall be equal to the radiated heat which would have left that same portion of the surface, if it had been composed of lampblack." Stewart spricht hier ganz klar das Princip aus, nach dem ein Körper zu construiren ist, der die Strahlung eines schwarzen Körpers giebt, wie das auch kurz darauf Kirchhoff thut; aber beide Stellen sind der allgemeinen Aufmerksamkeit lange entgangen, sehr zum Schaden des Fortschrittes.

Am Schluss stellt Stewart seine Resultate in den Worten zusammen; „That the absorption of a particle is equal to its radiation, and that for every description of heat. 2. That the flow of heat from the interior upon the surface of a substance of indefinite thickness is proportional caeteris paribus to its index of refraction, and that for every description of heat. — It will however be born in mind, that the former of these laws has been verified by experiment, while the latter is only deduced from a theoretical investigation."

---

1) B. Stewart, On the theory of exchanges, and its recent extension. Rep. Brit. Ass. 1861 p. 97—108. Siehe auch Phil. Mag. (4) **25**. p. 354—360 (1863).

2) G. Kirchhoff, Zur Geschichte der Spectralanalyse und der Analyse der Sonnenatmosphäre. Pogg. An. **118**. p. 94—111 (1863).

10. In einer Arbeit aus dem folgenden Jahre beschäftigt sich Stewart[1]) weiter mit der Emission und Absorption von Steinsalz. Ich will hier nur zwei Resultate anführen, dass nämlich Steinsalz von 100° längere Wellenlängen emittire, als Russ von derselben Temperatur, und dass das Strahlungsgesetz von Dulong und Petit nicht die Strahlung eines materiellen Theilchens darstelle.

Im Jahre 1860 endlich macht Stewart[2]) den wichtigen Schritt, dass er seine Schlüsse auch auf das Licht anwendet, indem er, wenn auch etwas zaghaft, Licht- und Wärmestrahlung als identisch ansieht. Er führt einige Versuche zur Bestätigung an: wenn man gefärbtes, also mehr absorbirendes Glas neben durchsichtigem erhitze, so sehe man sehr deutlich, dass ersteres stärker leuchte; wenn man ein Porcellanstück, auf welchem ein farbiges Muster eingebrannt ist, erhitze, so strahle das Muster stärker als der Grund[3]). Wenn man zu unendlich dicken Schichten übergehe, so seien ihnen die undurchsichtigen Körper, die Metalle, gleich zu setzen[4]). Schon Melloni habe gefunden, dass die Metalle, welche Wärme gut reflectiren, also wenig absorbiren, auch wenig emittiren. Dasselbe gelte für Licht: so strahle geschmolzenes Zinn viel weniger, als die sich darauf bildende Oxydkruste. Daraus folge auch, dass undurchsichtige Körper bei gleicher Temperatur dasselbe Licht aussenden, also gleichzeitig roth, gelb und weiss erscheinen müssten. Zum Schluss fügt er daher zu dem früheren Gesetz über Gleichheit der Emission und Absorption noch folgendes hinzu: „Those opaque bodies which reflect most, radiate least. Opaque bodies generally give out the same kind of rays at the same temperature.“

In einer Nachschrift erwähnt er die inzwischen erschienene Abhandlung von Kirchhoff und bemerkt nun erst: in fact, the law, „the absorption of a particle is equal to its radiation, and that for every kind of light,“ only applies to the case, where the temperature of the particle is equal to that of the source of the light which passes through the particle.“ [5])

---

1) B. Stewart, Researches on radiant heat. (Gelesen April 1859.) Edinb. Trans. **22**. p. 59—73 (1861).

2) B. Stewart, On the light radiated by heated bodies. Proc. Roy. Soc. **10**. p. 385—393 (1860).

3) Dieselben Versuche waren übrigens schon viel früher von Th. Wedgwood angestellt worden: Experiments and observations on the production of light from different bodies, by heat and by attrition. Phil. Trans. 1792, I p. 28—47, 270—282.

4) Dieser Schluss ist nicht richtig. Vgl. § 45.

5) Es sind von Stewart noch folgende hierher gehörige Veröffentlichungen zu nennen: On the radiative powers of bodies with regard to the dark or heat-producing rays of the spectrum. Phil. Mag. (4) **31**. p. 169—173 (1860). On internal radiation in uniaxal crystals. Proc. Roy. Soc. **11**. p. 193—197 (1861). Reply to some remarks by G. Kirchhoff in his paper: „On the history of spectrum analysis.“ Phil. Mag. (4) **25**. p. 354—360 (1863). Researches on radiant heat. Edinb. Proc. **4**. p. 203—204 (1864). Radiant light and heat. Nat. **32**. p. 322—327. 394—399 (1885).

b. Kirchhoffs Gesetz.

11. Kirchhoff hat im December 1859 zuerst einen Beweis[1]) seines Satzes gegeben, der für jede einzelne Wellenlänge gilt. Bei dem sehr kurzen Beweise wird eine Platte aus schwarzer Substanz einer Platte aus einer Substanz gegenübergestellt, welche nur Strahlen von einer Wellenlänge aussendet, und berechnet, wie viel die Platte ausstrahlt und absorbirt. Aus der Annahme, dass die Temperatur sich nicht ändern kann, ergiebt sich dann der Satz. Das Emissionsvermögen ist aber hier nicht mehr, wie es bis dahin üblich gewesen war, als das Verhältniss der von einem beliebigen Körper ausgestrahlten Wärmemenge zu der von einem schwarzen Körper ausgestrahlten definirt, sondern als die von dem Körper ausgestrahlte, und daher verwandelt sich der Ausspruch, dass das Emissionsvermögen gleich dem Absorptionsvermögen sei, in das Gesetz, dass das Emissionsvermögen proportional dem Absorptionsvermögen sei und der Proportionalitätsfactor für alle Körper derselbe, nämlich das Emissionsvermögen des schwarzen Körpers.

Schon im Januar 1860 ersetzt Kirchhoff den ersten Beweis durch einen andern[2]), wesentlich allgemeineren, bei welchem sich das Gesetz nicht nur auf jede Wellenlänge, sondern auch auf jede Schwingungscomponente der Strahlen bezieht. Um die einzelnen Wellenlängen zu isoliren, nimmt er nicht mehr die Möglichkeit einer Substanz an, welche ausschliesslich eine Wellenlänge emittire, sondern benutzt dazu die Farben dünner Blättchen. Derselbe Beweis, aber mit etwas schärferer Hervorhebung der Annahmen und Definitionen, findet sich endlich[3]) in der Abhandlung: Untersuchungen über das Sonnenspectrum und die Spectren der chemischen Elemente. Da Kirchhoff ihn in dieser Redaction in seine gesammelten Abhandlungen aufgenommen hat, will ich auch dieser letzten Darstellung folgen, theilweise wörtlich, theilweise in etwas gekürzter Form.

12. § 1. Annahmen.

„Die Wärmestrahlen sind ihrer Natur nach den Lichtstrahlen gleich; diese bilden eine specielle Classe jener. Die nicht sichtbaren Wärmestrahlen unterscheiden sich von den Lichtstrahlen nur durch den Werth der Schwingungsdauer oder Wellenlänge.

Alle Wärmestrahlen gehorchen bei ihrer Fortpflanzung denselben Gesetzen, die für die Lichtstrahlen erkannt worden sind.

---

1) G. Kirchhoff, Ueber den Zusammenhang zwischen Emission und Absorption von Luft und Wärme, Berl. Ber. 1859 p. 783—787.

2) G. Kirchhoff, Ueber das Verhältniss zwischen dem Emissionsvermögen und dem Absorptionsvermögen der Körper für Wärme und Licht. Pogg. Ann. **109**. p. 275—301 (1860).

3) G. Kirchhoff, Untersuchungen über das Sonnenspectrum und die Spectren der chemischen Elemente. Abh. Berl. Akad. 1861 p. 63—95; auch Berlin bei Dümmler, 1862; ferner in Ostwalds Klassiker der exacten Wissenschaften Nr. 100, Leipzig bei Engelmann 1898, herausgegeben durch E. Planck.

Ein leuchtender Körper, der in einem leeren Raum sich befindet, sendet Lichtstrahlen aus, die unabhängig von den Körpern sind, auf welche sie fallen; entsprechend sind alle Wärmestrahlen, welche ein Körper aussendet, unabhängig von den Körpern, die die Umgebung jenes bilden.

Von den Wärmestrahlen, die dem Körper von seiner Umgebung zugeschickt werden, wird ein Theil absorbirt, der andere in Richtungen, die durch Reflexion und Brechung geändert sind, wieder fortgesandt. Die von ihm gebrochenen und reflectirten Strahlen bestehen neben den von ihm ausgesendeten, ohne dass eine gegenseitige Störung stattfindet.

Durch die Wärmestrahlen, welche ein Körper aussendet, wird der Regel nach die Wärmemenge, die er enthält, einen Verlust erleiden, der der lebendigen Kraft jener Strahlen äquivalent ist, und durch die Wärmestrahlen, die er absorbirt, einen Gewinn, der äquivalent ist der lebendigen Kraft der absorbirten Strahlen. In gewissen Fällen kann aber eine Ausnahme von dieser Regel stattfinden, indem die Absorption und die Ausstrahlung andere Veränderungen des Körpers bewirkt, wie z. B. bei Körpern, die vom Lichte chemisch verändert werden, und Lichtsaugern, die durch die Ausstrahlung des Lichtes, welches sie aufgenommen haben, die Eigenschaft zu leuchten verlieren. Solche Fälle sollen ausgeschlossen werden durch die Annahme, dass der Körper die Eigenschaft besitzt, weder durch die Strahlen, die er aussendet oder absorbirt, noch durch andere Einflüsse, denen er ausgesetzt ist, irgend eine Veränderung zu erleiden, wenn seine Temperatur durch Zuführung oder Entziehung von Wärme constant erhalten wird. Unter dieser Bedingung ist nach dem Satze von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit die Wärmemenge, welche dem Körper in einer gewissen Zeit zugeführt werden muss, um die Abkühlung zu verhindern, die in Folge seiner Strahlung eintreten würde, äquivalent der lebendigen Kraft der ausgesendeten Strahlen, und die Wärmemenge, welche ihm entzogen werden muss, um die Erwärmung durch Absorption von Wärmestrahlen aufzuheben, äquivalent der lebendigen Kraft der absorbirten Strahlen.

Ein Körper, welcher dieser Bedingung genügt, sei in eine Hülle eingeschlossen, die dieselbe Temperatur wie er hat, durch die keine Wärmestrahlen hindurchgehen können, deren Temperatur constant erhalten wird, und die derselben Bedingung genügt. Der Körper sendet Wärmestrahlen aus und wird getroffen von solchen, die theils von der Hülle ausgegangen, theils durch Reflexion von dieser zu ihm zurückgeworfen sind; er absorbirt einen Theil dieser. Seine Temperatur muss dabei dieselbe bleiben, ohne dass ihm Wärme entzogen oder mitgetheilt wird, wie aus dem Principe folgt, aus dem der Carnotsche Satz sich ergiebt. Es muss deshalb die lebendige Kraft der Strahlen, die er in gewisser Zeit aussendet, gleich der lebendigen Kraft der Strahlen sein, die er in derselben Zeit absorbirt.

Der zu führende Beweis, der auf diesen Schluss sich stützt, erfordert die genaue Untersuchung der Strahlen, die zwischen dem Körper und der Hülle

hin- und hergehen; diese Untersuchung wird wesentlich erleichtert, wenn man sich die Hülle, ganz oder zum grössten Theile, aus Körpern gebildet denkt, die bei unendlich kleiner Dicke alle Strahlen, die auf sie fallen, vollständig absorbiren.

Ich will solche Körper vollkommen schwarze, oder kürzer schwarze nennen. Ein schwarzer Körper, in diesem Sinne des Wortes, muss dasselbe Brechungsverhältniss haben, wie das Mittel, in dem die Strahlung erfolgt; dann tritt an seiner Oberfläche keine Reflexion ein, und alle auffallenden Strahlen können vollständig absorbirt werden. Dichter Joddampf in Berührung mit atmosphärischer Luft, oder Pech in Berührung mit Glas können nahezu als schwarze Körper betrachtet werden, nicht aber Joddampf in Berührung mit Glas oder Pech in Berührung mit Luft. Es soll hier zunächst die Strahlung im leeren Raume untersucht werden; die schwarzen Körper, von welchen die Rede sein wird, müssen daher ein Brechungsverhältniss haben, welches nur unendlich wenig von 1 verschieden ist.

Die Annahme, dass solche schwarze Körper denkbar sind, bildet ein wesentliches Hülfsmittel bei dem Beweise, der hier geführt werden soll. Ferner wird angenommen werden, dass vollkommen diathermane Körper denkbar sind, also solche, die von auffallenden Wärmestrahlen — welcher Natur diese auch sein mögen — Nichts absorbiren, und endlich, dass ein vollkommener Spiegel denkbar ist, d. h. ein Körper, welcher alle Wärmestrahlen vollständig reflectirt. Ein vollkommener Spiegel, sowie jeder vollkommen diathermane Körper kann selbst keine Strahlen aussenden; denn thäte er es, so würde er (in eine Hülle von gleicher Temperatur eingeschlossen) diese Hülle mehr und mehr erwärmen und sich selbst mehr und mehr abkühlen.

§ 2. Definitionen.

Vor einem Körper C, Fig. 2, denke man sich zwei Schirme S_1 und S_2 aufgestellt, in welchen die beiden Oeffnungen 1 und 2 sich befinden, deren Dimensionen unendlich klein gegen ihre Entfernung sind, und von denen eine jede einen Mittelpunkt hat. Durch die Oeffnungen tritt ein Bündel der Strahlen, die der Körper C aussendet. Von diesem Strahlenbündel betrachte man den Theil, dessen Wellenlängen zwischen λ und $\lambda + d\lambda$ liegen, und zerlege denselben in zwei polarisirte Componenten, deren Polarisationsebenen die auf einander rechtwinkligen, durch die Axe des Strahlenbündels gehenden Ebenen a und b sind. $E d\lambda$ sei die Intensität der nach a polarisirten Componente oder, was dasselbe ist, der Zuwachs, den die lebendige Kraft des Aethers oberhalb des Schirmes S_2 durch diese Componente in der Zeiteinheit erfährt. Die Grösse E heisse das Emissionsvermögen des Körpers C.

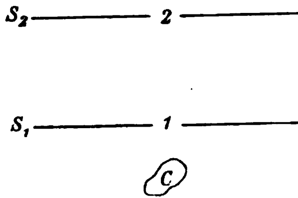


Fig. 2.

Auf den Körper C falle umgekehrt durch die Oeffnungen 2 und 1 ein Strahlenbündel von der Wellenlänge λ, das nach der Ebene a polarisirt ist;

von diesem absorbirt der Körper einen Theil, während er das Uebrige reflectirt oder durchlässt; das Verhältniss der Intensität der absorbirten Strahlen zu der der auffallenden sei A und heisse das Absorptionsvermögen des Körpers C.

Die Grössen E und A hängen von der Natur und dem Zustande des Körpers C ab, ausserdem auch von der Lage und Gestalt der Oeffnungen 1 und 2, von der Wellenlänge λ und der Richtung der Ebene a.

§ 3. Bei diesen Festsetzungen gilt der Satz:

Das Verhältniss zwischen dem Emissionsvermögen und dem Absorptionsvermögen ist für alle Körper bei derselben Temperatur dasselbe."

Wir wollen im Weiteren Kirchhoff nicht mehr wörtlich folgen. Er liefert den Beweis seines Satzes schrittweise, indem er zuerst nur schwarze Körper betrachtet; für solche ist $A = 1$, der Satz ändert sich also dahin, dass für alle schwarzen Körper, für welche das Emissionsvermögen e genannt werde, e identisch ist. Das wird zuerst für die Gesammtstrahlung, dann für die einzelnen Wellenlängen bewiesen.

§ 4.

Wir denken uns den schwarzen Körper C in einer geschlossenen schwarzen Hülle, von der S_1 mit der Oeffnung 1 einen Theil bilde. S_2 sei mit der Hülle auch durch schwarze Wände verbunden, wie es Fig. 3 andeutet. Das ganze System hat die gleiche Temperatur und wird von aussen auf constanter Temperatur erhalten. Die Oeffnung 2 sei durch eine schwarze Fläche 2 verschlossen. Nach § 1 muss dann die Intensität der Strahlen, die C aussendet, gleich sein der Summe der Intensitäten der Strahlen, die C von der Umgebung erhält und absorbirt. Nun denke man sich 2 ersetzt durch einen vollkommenen Hohlspiegel, der seinen Mittelpunkt in der Mitte von 1 hat. Dadurch kann das Temperaturgleichgewicht nicht gestört sein, der Körper C muss also auch jetzt noch so viel Strahlung empfangen, wie vorher. Durch Entfernung der strahlenden Fläche 2 sind aber die von 2 durch 1 zu C gelangenden Strahlen fortgefallen und ersetzt durch die vom Hohlspiegel reflectirten; das sind aber nach der Gestalt und Orientirung des Spiegels gerade die Strahlen, die C selbst durch 1 nach 2 sendete. Folglich sind die Strahlen, die C durch 1 nach 2 sendet, an Intensität gleich den Strahlen, die 2 durch 1 nach C sendet, und da letztere von der Gestalt und Beschaffenheit des schwarzen Körpers C unabhängig sind, sind es auch erstere.

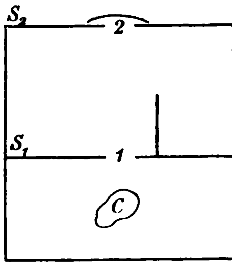


Fig. 3.

Damit ist der Beweis für die Gesammtstrahlung gegeben, aber aus der Gleichheit der ganzen Strahlung lässt sich nicht auf die der einzelnen Wellenlängen und Polarisationsrichtungen schliessen. Kirchhoff sagt: „Die nöthige Ergänzung des Beweises wäre leicht gegeben, wenn eine Platte als möglich angenommen werden könnte, die die Eigenschaft besässe, Strahlen, deren

Wellenlängen zwischen λ und $\lambda + d\lambda$ liegen und deren Polarisationsebene parallel der Ebene a ist, ungeschwächt hindurchzulassen, Strahlen von anderer Wellenlänge oder entgegengesetzter Polarisationsrichtung aber vollständig zu reflectiren. Dächte man die in Fig. 3 dargestellte Anordnung sich durch Anbringung einer solchen Platte vor der Oeffnung 1 modificirt, so gelangte man durch die in Bezug auf diese Figur angestellte Betrachtung unmittelbar zu dem zu beweisenden Satze. Die Annahme, dass eine solche Platte möglich sei, ist aber durch nichts gerechtfertigt." [1])

Der Beweis, dass auch für die einzelnen Wellenlängen das Gesetz gilt, gelingt Kirchhoff durch Einführung einer vollkommen diathermanen Platte in den Strahlengang, die so dünn ist, dass sie die Farben dünner Blättchen zeigt. Von Strahlen, welche in derselben Richtung auffallen, wird je nach der Wellenlänge nnd Polarisationsrichtung von einer solchen Platte verschieden viel durchgelassen und reflectirt. Indem Kirchhoff nur die Reflexion an der Platte benutzt, und sie unter den Polarisationswinkel gestellt denkt, so dass die Strahlen vollkommen in einer Ebene polarisirt sind, gewinnt er den Vortheil, dass nur die in der Reflexionsebene polarisirten Strahlen zu berücksichtigen sind.

§ 5.

Es sei also, wie es Fig. 4 andeutet, eine solche Platte P unter dem Polarisationswinkel gegen die Strahlen, welche von C durch 1 nach 2 gehen, eingeschaltet. Das Spiegelbild, welches P von 2 entwirft, falle an die Stelle 3 der Wand, und hier sei eine Oeffnung 3 von der Grösse und Gestalt des Spiegelbildes. Es sei noch ein schwarzer Schirm S_3 angebracht, der directe Strahlen von 3 nach 1 abblendet.

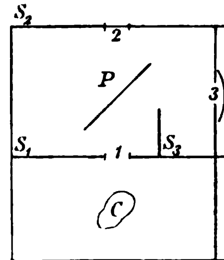


Fig. 4.

2 sei durch eine schwarze Fläche geschlossen. 3 denken wir uns erst auch durch eine schwarze Fläche, dann durch einen vollkommenen Hohlspiegel geschlossen, der seinen Mittelpunkt an dem Orte des Spiegelbildes hat, das die Platte P von dem Mittelpunkt der Oeffnung 1 entwirft. In beiden Fällen besteht das Temperaturgleichgewicht. Im ersten Falle strahlt 3 eine Wärmemenge Q durch Reflexion an P durch 1 zu C; sie wird im zweiten Falle ersetzt durch die Strahlen, die von dem Spiegel nach C gelangen, und diese setzen sich aus zwei Theilen zusammen: 1. von C geht die Strahlung

$$\int_0^\infty e\,d\lambda$$

aus, von der ein Theil an P nach dem Spiegel reflectirt wird. Sei für gegebene Wellenlänge und Plattendicke der Reflexionscoefficient r, so wird nach

1) W. Wien zeigt, dass eine solche Platte unmöglich ist; man würde mit ihr Resultate erzielen können, die gegen den zweiten Hauptsatz verstossen. Siehe Wiedem. Ann. **52.** p. 163 (1894).

dem Spiegel $\int_0^\infty e\,d\lambda\,r$ gelangen, von ihm zu P zurückgesandt, dort wieder der Bruchtheil r reflectirt, so dass durch 1 zu C die Menge $\int_0^\infty e\,d\lambda\,r^2$ gelangt.

2. Von der schwarzen Wand zwischen S_1 und S_2 gelangen Strahlen durch P nach dem Spiegel und werden dort vollkommen reflectirt; davon wird ein Theil an P wieder reflectirt und gelangt durch 1 nach C. Dieser Theil heisse R, so ist $\int_0^\infty e\,d\lambda\,r^2 + R = Q$.

Denkt man sich C durch einen anderen schwarzen Körper C′ von derselben Temperatur ersetzt, und nennt sein Emissionsvermögen e′, so gilt ebenso die Gleichung $\int_0^\infty e'\,d\lambda\,r^2 + R = Q$, also auch

$$\int_0^\infty d\lambda\,(e - e')\,r^2 = 0.$$

Nimmt man an, das Brechungsverhältniss von P sei nur unendlich wenig von 1 verschieden, so ergiebt sich aus der Theorie der Farben dünner Blättchen:

$$r = \varrho \sin^2 \frac{p}{2}$$

wo ϱ von der Dicke der Platte unabhängig, p der Dicke proportional, von der Wellenlänge unabhängig ist [1]). Also ist:

$$\int_0^\infty d\lambda\,(e - e')\,\varrho^2 \sin^4 \frac{p}{\lambda} = 0.$$

Diese Gleichung gilt für jede Dicke der Platte, also für jeden Werth von p. Danach lässt sich zeigen, dass $e = e'$ ist für jeden Werth von λ.

Dazu setzen wir: $\sin^4 \frac{p}{\lambda} = \frac{1}{8}\left(\cos 4\,\frac{p}{\lambda} - 4 \cos 2\,\frac{p}{\lambda} + 3\right)$, also

$$\frac{1}{8}\int_0^\infty d\lambda\,(e - e')\,\varrho^2 \left[\cos 4\,\frac{p}{\lambda} - 4 \cos 2\,\frac{p}{\lambda} + 3\right] = 0.$$

---

1) In Kirchhoff, Vorlesungen über mathematische Optik, Leipzig 1891 p. 158 wird für den Bruchtheil des Lichtes, der an einer solchen Platte reflectirt wird, abgeleitet:

$$J_r = \frac{4 r^2 \sin^2 \frac{\eta}{2}}{(1 - r^2)^2 + 4 r^2 \sin^2 \frac{\eta}{2}}.$$

Da nun der Brechungsexponent von 1 wenig verschieden sein soll, wird r verschwindend klein, also der Nenner = 1, und nach der dort (6) genannten Gleichung: $\frac{\eta}{2} = \frac{D \cos \varphi}{\lambda}\, 2\pi$, wobei D die Dicke der Platte, φ den Einfallswinkel bedeutet. Setzt man also: $4 r^2 = \varrho$, $D \cos \varphi \,.\, 2\pi = p$, so folgt obiger Ausdruck. (Siehe M. Planck, Ostwalds Klassiker der exacten Wissenschaften, Nr. 100. Leipzig bei Engelmann 1898, p. 39.)

Wir differenziren die Gleichung zwei mal nach p, was erlaubt ist, da sie für jeden Werth von p gelten soll, und erhalten

$$\int_0^\infty (e - e')\, d\lambda \frac{\varrho^2}{\lambda^2} \left(\cos 4 \frac{p}{\lambda} - \cos 2 \frac{p}{\lambda}\right) = 0.$$

Setzen wir nun $\frac{2}{\lambda} = \alpha$, also $\frac{-2 d\lambda}{\lambda^2} = d\alpha$, und $(e - e')\, \varrho^2 = f(\alpha)$, so folgt

$$\int_0^\infty d\alpha\, f(\alpha)\, (\cos 2\, p\alpha - \cos p\alpha) = 0 = \int_0^\infty f(\alpha)\, d\alpha \cos 2 p\alpha - \int_0^\infty f(\alpha)\, d\alpha \cos p\alpha.$$

Nun ist: $\int_0^\infty f(\alpha)\, d\alpha \cos 2 p\alpha = \frac{1}{2} \int_0^\infty f\left(\frac{\alpha}{2}\right) d\alpha \cos p\alpha$, also unser Ausdruck

$$\int_0^\infty d\alpha \left[f\left(\frac{\alpha}{2}\right) - 2 f(\alpha)\right] \cos p\alpha = 0.$$

Diese Gleichung multipliciren wir mit $dp \cos xp$, wo x eine willkürliche Grösse bedeutet, und integriren von $p = 0$ bis $p = \infty$; wir erhalten

$$\int_0^\infty dp \cos p x \int_0^\infty d\alpha \left[f\left(\frac{\alpha}{2}\right) - 2 f(\alpha)\right] \cos p\alpha = 0.$$

Nach dem Fourierschen Satze ist:

$$\int_0^\infty dp \cos p x \int_0^\infty d\alpha\, \varphi(\alpha) \cos p\alpha = \frac{\pi}{2} \varphi(x),$$

also unser Ausdruck:

$$\int_0^\infty dp \cos p x \int_0^\infty d\alpha \left[f\left(\frac{\alpha}{2}\right) - 2 f(\alpha)\right] \cos p\alpha = \frac{\pi}{2} \left[f\left(\frac{\alpha}{2}\right) - 2 f(\alpha)\right] = 0,$$

also $f\left(\frac{\alpha}{2}\right) = 2 f(\alpha)$.

Diese Gleichung ist erfüllt, wenn $f(\alpha)$ für jeden Werth von α Null ist. Ist $f(\alpha)$ nicht immer gleich 0, so sagt die Gleichung aus, dass für jede Halbirung des Argumentes die Funktion doppelt so gross wird, d. h. dass $f(\alpha) = \infty$ wird für $\alpha = 0$. Das ist aber bei uns ausgeschlossen: Es ist $\alpha = \frac{2}{\lambda}$, also $\alpha = 0$ für $\lambda = \infty$; für sehr grosse λ sollte also $f(\alpha) = (e - e')\, \varrho^2 = \infty$ werden. Da ϱ als eine dem Reflexionscoefficient proportionale Grösse nie ∞ werden kann, und auch $(e - e')$ für lange Wellen nicht ∞ werden kann, so wird $f(\alpha)$ nicht ∞ für $\alpha = 0$. Also muss sein:

$$f(\alpha) = (e - e')\, \varrho^2 = 0, \quad e = e',$$

d. h. für jede Wellenlänge und jede Schwingungsebene ist die Emission aller schwarzen Körper identisch.

In § 6 wird gezeigt, dass das von schwarzen Körpern ausgesandte Licht unpolarisirt sein muss. Wäre es nämlich linear polarisirt, so würde bei Drehung des Körpers ein anderer Bruchtheil an der im vorigen Paragraphen

angenommenen Platte reflectirt werden, und das Temperaturgleichgewicht wäre gestört, was unmöglich ist.

Die folgenden Paragraphen 7 bis 9 sagen Folgendes: Die Grösse e hängt ausser von Temperatur und Wellenlänge auch von der Gestalt und relativen Lage der Oeffnungen 1 und 2 ab. Sind w_1 und w_2 Projectionen der Oeffnungen auf Ebenen, die senkrecht auf der Axe des betrachteten Strahlenbündels stehen, so ist:

$$e = J \frac{w_1 w_2}{s^2},$$

wo s die Entfernung der Oeffnungen bedeutet, J nur Function von Wellenlänge und Temperatur ist. — Da die Gestalt des Körpers C ganz willkürlich ist, so kann man ihn ersetzen durch eine die Oeffnung 1 gerade füllende Fläche 1. Dann kann S_1 fortgedacht werden, ebenso S_2, wenn man als Strahlenbündel, auf welches sich e bezieht, dasjenige definirt, welches von der Fläche 1 auf die Fläche 2 fällt, welche die Oeffnung 2 gerade ausfüllt. — Der Werth von e bleibt ungeändert, wenn man die Oeffnungen 1 und 2 vertauscht denkt.

§ 10. Zwischen den schwarzen Flächen 1 und 2 sollen Körper liegen, welche die Strahlen, die jene einander zusenden, reflectiren oder brechen, aber nicht absorbiren. Man betrachte von einem Bündel, welches von 1 nach 2 geht, den Theil, dessen Wellenlängen zwischen λ und $\lambda + d\lambda$ liegen, und zerlege ihn in zwei Componenten mit den zu einander senkrechten Polarisationsebenen a_1 und b_1. Was von der ersten Componente in 2 ankommt, zerlege man in zwei Componenten, deren Polarisationsebenen die auf einander senkrechten, sonst beliebigen Ebenen a_2 und b_2 sind. Die Intensität der nach a_2 polarisirten Componente heisse $K d\lambda$. Gehen umgekehrt Strahlen von 2 nach 1 auf demselben Wege, so zerlegt man ebenso den Theil, dessen Wellenlängen zwischen λ und $\lambda + d\lambda$ liegen, nach den Ebenen a_2 und b_2: was von der ersten Hälfte in 1 ankommt, zerlege man in die Componenten nach a_1 und b_1, und nenne die Intensität der ersten Componente $K' d\lambda$. Dann lässt sich zeigen, dass $K = K'$.

Der etwas umständliche Beweis wird geführt, indem K berechnet wird: der Ausdruck ist symmetrisch in Bezug auf die Flächen 1 und 2, stellt also auch den Werth von K' dar, somit ist $K = K'$.

Mit Hülfe eines Satzes von Helmholtz kann die Gültigkeit obigen Satzes auch auf Fälle ausgedehnt werden, wo mit den Brechungen und Reflexionen Absorption verbunden ist. Ausgeschlossen sind nur die Fälle, wo durch magnetische Kräfte die Polarisationsebene in den brechenden und an den reflectirenden Körpern gedreht wird.

Im § 11 wird dieser Satz noch mehr erweitert: Das Bündel mit der Wellenlänge zwischen λ und $\lambda + d\lambda$, das von 1 nach 2 geht, zerlege man bei 2 nach den Polarisationsebenen a_2 und b_2 und nenne die Intensität der ersten Componente $H d\lambda$. Von dem entsprechenden Bündel, welches von 2 nach 1 geht, bilde man ebenfalls die Componenten nach a_2 und b_2, und nenne

den Theil, der von der ersten Componente in 1 ankommt, $H' d\lambda$. Dann ist $H = H'$.

Der Inhalt der Paragraphen 8 bis 11 zusammen sagt also aus, dass die gegenseitige Zustrahlung zweier schwarzer Flächenelemente 1 und 2 von gleicher Temperatur identisch ist für jede Wellenlänge und jede Polarisationsebene, und zwar sowohl für die Strahlen, die direct von 1 nach 2 oder umgekehrt gehen, als auch für die, welche durch Brechung oder Reflexion an beliebigen Körpern von 1 nach 2 gelangen oder umgekehrt.

„§ 12. Es habe Fig. 3 dieselbe Bedeutung, die in § 4 angegeben ist, nur sei der Körper C kein schwarzer, sondern ein beliebiger. Die Oeffnung 2 sei durch die Fläche 2 verschlossen. Diese Fläche sendet durch die Oeffnung 1 auf den Körper C ein Strahlenbündel, das von diesem zum Theil absorbirt, zum Theil durch Brechungen und Reflexionen nach verschiedenen Richtungen zerstreut wird. Von diesem Strahlenbündel betrachte man zwischen 2 und 1 den Theil, dessen Wellenlängen zwischen λ und $\lambda + d\lambda$ liegen, und zerlege denselben in zwei Componenten, die nach der Ebene a und der auf dieser senkrechten Ebene polarisirt sind. Was von der ersten Componente der Absorption durch den Körper C entgeht, also die schwarze Hülle trifft, in die der Körper C eingeschlossen ist, sei $M' d\lambda$. Von den Strahlen, welche die Theile dieser Hülle dem Körper C zusenden, werden gewisse durch die Oeffnung 1 auf die Fläche 2 fallen; durch die Vermittlung des Körpers C wird so ein Strahlenbündel erzeugt, welches durch die Oeffnung 1 nach der Fläche 2 geht. Von diesem betrachte man den Theil, dessen Wellenlängen zwischen λ und $\lambda + d\lambda$ liegen, und zerlege denselben in zwei Componenten, die nach a und der auf a senkrechten Ebene polarisirt sind. Die Intensität der ersten Componente sei $M d\lambda$. Dann ist

$$M = M'.$$

Die Richtigkeit dieses Satzes ergiebt sich aus dem Satze des vorigen Paragraphen, wenn man diesen auf alle Strahlenbündel anwendet, welche die Fläche 2 und je ein Element der schwarzen Hülle, die den Körper C umgiebt, durch Vermittlung des Körpers C mit einander austauschen, und dann die Summe der Gleichungen bildet, die man so erhält."

In § 13 wird nach diesen Vorbereitungen der Beweis des allgemeinen Satzes gegeben. Wir denken uns im schwarzen Kasten Fig. 3 einen beliebigen Körper C, dessen Emissions- und Absorptionsvermögen wir wie früher E und A nennen; das ganze System befinde sich auf gleicher Temperatur.

Wie vorher strahlt die Fläche 2 nach 1 und C aus: $\int_0^\infty e\,d\lambda$. Davon absorbirt C: $\int_0^\infty e\,d\lambda A$, während der Rest $\int_0^\infty e\,d\lambda\,(1 - A)$ reflectirt, oder durchgelassen und von den Wänden des Kastens absorbirt wird. Dieser letztere Theil ist im vorigen § $\int_0^\infty M' d\lambda$ genannt. Dafür kommen von 1 nach 2 folgende

Wärmemengen: 1. der Körper C emittirt $\int_0^\infty E\,d\lambda$. 2. Die Wärmemengen, welche die Wände nach C senden, werden von ihm nicht vollständig absorbirt, sondern ein Theil reflectirt oder durchgelassen; der Bruchtheil davon, der durch 1 nach 2 gelangt, heisse $\int_0^\infty M\,d\lambda$. Da nach dem vorigen Paragraphen die Wärmemenge, die 2 durch Vermittelung des Körpers C an die Wände des Kastens gelangen lässt, gleich der Wärmemenge ist, die es durch Vermittelung desselben Körpers von den Wänden erhält, so ist:

$$\int_0^\infty e\,d\lambda\,(1-A) = \int_0^\infty M\,d\lambda.$$

Um den Beweis für die einzelnen Wellenlängen zu führen, schieben wir wieder die diathermane Platte P ein, Fig. 4. Die Oeffnung 3 denken wir uns erst durch eine schwarze Fläche 3, dann durch einen wie früher orientirten vollkommenen Hohlspiegel ersetzt. Im ersten Falle geht von 3 die Menge $\int_0^\infty e\,d\lambda$ aus; davon wird an P der Bruchtheil r durch 1 nach C reflectirt, wovon C den Bruchtheil A absorbirt. Also C erhält von 3

$$\int_0^\infty e\,d\lambda\,r\,A.$$

Setzen wir an Stelle von 3 den Hohlspiegel, so fällt diese Energiemenge fort, sonst bleibt alles unverändert. Es muss also diese Energie durch andere Strahlen ersetzt werden, da C seine Temperatur nicht ändern kann. Diese Strahlen setzen sich aus 3 Theilen zusammen: 1) von C geht aus $\int_0^\infty E\,d\lambda$, davon wird der Bruchtheil r an P reflectirt, gelangt zum Hohlspiegel, wird ohne Verlust nach P zurückgesandt. P reflectirt den Bruchtheil r nach C hin, welches den Bruchtheil A absorbirt, also C empfängt so

$$\int_0^\infty E\,d\lambda\,r^2 A.$$

2. Von der Menge $\int_0^\infty M\,d\lambda = \int_0^\infty e\,d\lambda\,(1-A)$, welche vor Einschieben der Platte P von den Wänden durch Vermittelung des Körpers C nach 2 gelangte, wird nun der Bruchtheil r nach dem Spiegel geworfen[1]), und gelangt nach einer zweiten Reflexion an P zum Körper, der davon den Bruchtheil A absorbirt, also

1) Das ist insofern nicht ganz genau, als durch Einsetzen des Spiegels statt der Fläche 3 die strahlende Fläche verkleinert ist. Kirchhoff zeigt ausführlich, dass der Unterschied unendlich klein ist.

$$\int_0^\infty e\,d\lambda\,(1-A)\,r^2 A.$$

3. Von der dem Spiegel gegenüberliegenden Wand geht die Strahlung $\int_0^\infty e\,d\lambda$ aus nach 3 hin. Davon wird der Bruchtheil r an P nach oben reflectirt. Der Bruchtheil $1-r$ geht durch P und gelangt zum Spiegel und wird zurückgeworfen. Davon reflectirt P den Bruchtheil r nach C, welches davon A absorbirt, also

$$\int_0^\infty e\,d\lambda\,(1-r)\,r A.$$

Da die Summe dieser 3 Grössen, die durch Einsetzen des Spiegels von C mehr absorbirt werden, gleich der Wärmemenge sein muss, die eben dadurch fortfällt, haben wir

$$\int_0^\infty E\,d\lambda\,r^2 A + \int_0^\infty e\,d\lambda\,(1-A)\,r^2 A + \int_0^\infty e\,d\lambda\,(1-r)\,r A = \int_0^\infty e\,d\lambda\,r A$$

oder

$$\int_0^\infty d\lambda\,(E-eA)\,r^2 A = 0.$$

Genau ebenso wie im Fall der absolut schwarzen Körper lässt sich hier folgern, dass $E - eA = 0$, also

$$E = eA,\quad \frac{E}{A} = e = J\,\frac{w_1 w_2}{s^2}.$$

13. Der § 14 der Kirchhoffschen Abhandlung bringt eine Verallgemeinerung des Satzes. Bisher ist nämlich angenommen, dass die Strahlung im leeren Raum vor sich gehe; es wird untersucht, wie die Function J sich ändert, wenn der Raum mit einem diathermanen Medium vom Brechungsexponenten n angefüllt ist. Sie heisse dann J'.

Man denke sich (Fig. 5) eine von zwei parallelen Ebenen begrenzte Schicht des diathermanen Mediums, welches auf der einen Seite mit der schwarzen Fläche F in Berührung steht und die Dicke 1 hat. Das Emissions- und Absorptionsvermögen dieses Mediums heisse E und A. Die Oeffnungen 1 und 2, welche die die Gestalt des Strahlenbündels bedingen, sollen sich in Schirmen S_1 und S_2 befinden, die einander parallel und senkrecht zur Verbindungslinie von 1 und 2 sind. S_1 bedecke die noch freie Fläche des Mediums.

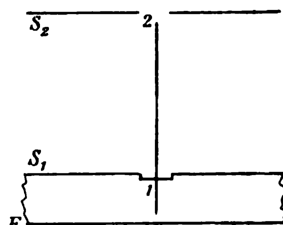


Fig. 5.

Von einem Strahlenbündel von bestimmter Wellenlänge und Polarisationsrichtung, welches von der Oeffnung 2 nach Oeffnung 1 gelangt, wird in der letzteren ein Bruchtheil, der mit ϱ bezeichnet werde, reflectirt; das Uebrige gelangt zur Fläche F und wird hier vollständig absorbirt; es ist daher

$$A = 1 - \varrho.$$

Um E zu finden [1]), bezeichne man durch x, y, durch x_1, y_1 und durch x_2, y_2

1) Es sind für das Folgende die Bemerkungen von M. Planck in der schon erwähnten Ausgabe der Kirchhoffschen Abhandlung benutzt.

die Coordinaten eines Punktes der Fläche F, der Oeffnung 1 und der Oeffnung 2, gerechnet von demjenigen Punkte, der in der Axe des Strahlenbündels sich befindet. Liegen diese drei Punkte in einem Strahle, so muss die reducirte Länge des Strahles zwischen 1 und 2 nach dem Fermatschen Satze ein Minimum in Bezug auf x_1 und y_1 sein. Wenn also s wieder die Entfernung der beiden Oeffnungen bedeutet, muss

$$n\left(1+\frac{(x_1-x)^2}{2}+\frac{(y_1-y)^2}{2}\right)+\left(s+\frac{(x_2-x_1)^2}{2s}+\frac{(y_2-y_1)^2}{2s}\right)$$

ein Minimum in Bezug auf x_1 und y_1 sein, d. h. die Differentialquotienten dieses Ausdrucks nach x_1 und y_1 müssen 0 sein, oder

$$x=x_1-\frac{x_2-x_1}{ns},\ y=y_1-\frac{y_2-y_1}{ns}.$$

Sind w_1 und w_2 die Flächen der beiden Oeffnungen, so ist die Intensität der Strahlen (von der Polarisationsebene a und Wellenlängen, die zwischen λ und $d\lambda$ liegen), welche von F auf die Oeffnung 1 fallend Theile nach der Oeffnung 2 hinsenden:

$$J'd\lambda\iiiint dx\,dy\,dx_1\,dy_1.$$

Hier ist die Integration nach x und y, bei constantem x_1 und y_1 über alle Werthe dieser Variablen zu erstrecken, welche obigen Bedingungen genügen, wenn darin x_2 und y_2 gemäss den Dimensionen der Oeffnung 2 variiren. Führt man nun y_2 und x_2 statt x und y als Integrationsvariable ein, so ergiebt sich

$$J'd\lambda\iiiint\left(\frac{dx}{dx_2}\frac{dy}{dy_2}-\frac{dx}{dy_2}\frac{dy}{dx_2}\right)dx_2\,dy_2\,dx_1\,dy_1$$

und da: $$\frac{dx}{dx_2}=-\frac{1}{ns},\ \frac{dy}{dy_2}=-\frac{1}{ns},\ \frac{dx}{dy_2}=0,\ \frac{dy}{dx_2}=0,$$

so wird dies $$J'd\lambda\,\frac{w_1w_2}{n^2s^2}.$$

Von diesen Strahlen geht der Bruchtheil $1-\varrho$ durch die Oeffnung 1 und gelangt zur Oeffnung 2. Es ist also

$$J=(1-\varrho)\frac{J'w_2w_2}{n_2s_2}.$$

Setzt man diese Werthe von A und E in die Gleichung

$$\frac{E}{A}=J\frac{w_1w_2}{s_2}$$

ein, so ergiebt sich $$J'=n^2J.$$

Die Strahlungsintensitäten J_1 und J_2 eines schwarzen Körpers in zwei diathermanen Medien mit den Brechungsexponenten n_1 und n_2 verhalten sich also, wie die Quadrate der Brechungsexponenten:

$$\frac{J_1}{J_2}=\frac{n_1^2}{n_2^2}.$$

Dieser Satz ist nicht identisch mit dem von Stewart abgeleiteten: Letzterer bezieht sich auf die innere Strahlung verschiedener Körper, oder,

wie wir auch sagen können, auf die Strahlung verschiedener Körper in dasselbe Medium, und enthält somit den Brechungsexponent des strahlenden Mediums. Der Kirchhoffsche Satz gilt für die Strahlung desselben Körpers in verschiedenen Medien, und enthält deren Brechungsexponent. Wir kommen darauf zurück (§ 20 und 21).

14. Kirchhoff zieht noch einige wichtige Schlüsse aus seinem Gesetz. Im § 15 sagt er, dass, wenn man einen Platindrath erhitze, er anfangs nur ultrarothe Strahlen aussende, dann rothe, gelbe u. s. w. „Steigt die Temperatur höher und höher, so kommen Strahlen von kleinerer und grösserer Wellenlänge hinzu, in der Art, dass bei jeder Temperatur Strahlen von einer entsprechenden Wellenlänge neu hinzukommen, während die Intensität der Strahlen grösserer Wellenlänge wächst. Wendet man den bewiesenen Satz auf diesen Fall an, so sieht man, dass die Function J, für eine Wellenlänge. gleich Null ist für alle Temperaturen unterhalb einer gewissen, der Wellenlänge entsprechenden Temperatur und für höhere Temperaturen mit diesen wächst. Hieraus folgt, wenn man nun denselben Satz auf andere Körper anwendet, dass alle Körper, wenn ihre Temperatur allmählich erhöht wird, bei derselben Temperatur Strahlen von derselben Wellenlänge auszusenden beginnen, also bei derselben Temperatur roth zu glühen, bei einer höheren, allen gemeinsamen Temperatur gelbe Strahlen u. s. w. auszugeben anfangen. Die Intensität der Strahlen von gewisser Wellenlänge, welche verschiedene Körper bei derselben Temperatur ausschicken, kann aber eine sehr verschiedene sein; sie ist proportional mit dem Absorptionsvermögen der Körper für Strahlen der in Rede stehenden Wellenlänge. Bei derselben Temperatur glüht deshalb Metall lebhafter als Glas, und dieses mehr als ein Gas. Ein Körper, der bei den höchsten Temperaturen ganz durchsichtig bliebe, würde niemals glühen."

Letzteres wird durch einen Versuch mit einer Perle von phosphorsaurem Natron erhärtet, und dann auf das Drapersche Gesetz hingewiesen.

Im folgenden § 16 wird gefolgert, „dass ein Körper, der von Strahlen einer Polarisationsrichtung mehr absorbirt, als von denen einer andern, in demselben Verhältniss Strahlen von der ersten Polarisationsrichtung mehr aussendet, als von denen der zweiten. Es muss hiernach, wie es bekanntlich geschieht, ein glühender undurchsichtiger Körper, der eine glatte Oberfläche hat, in Richtungen, die schief zu dieser Oberfläche sind, Licht aussenden, das theilweise polarisirt ist, und zwar senkrecht zu der Ebene, die durch den Strahl und die Normale der Oberfläche geht; denn von einfallenden Strahlen, die senkrecht zur Einfallsebene polarisirt sind, reflectirt der Körper weniger, absorbirt also mehr, als von Strahlen, deren Polarisationsebene die Einfallsebene ist. Man kann nach jenem Satze den Polarisationszustand der ausgesendeten Strahlen leicht angeben, wenn man das Gesetz der Reflexion auffallender Strahlen kennt."

Dann beschreibt Kirchhoff einen schönen Versuch über die polarisirte Emission einer Turmalinplatte, den wir an anderer Stelle besprechen wollen.

15. Endlich folgt im letzten § 17 eine practisch besonders wichtige Folgerung: „Wenn ein Raum von Körpern gleicher Temperatur umschlossen ist, und durch diese Körper keine Strahlen hindurch dringen können, so ist ein jedes Strahlenbündel im Innern des Raumes seiner Qualität und Intensität nach grade so beschaffen, als ob es von einem vollkommen schwarzen Körper derselben Temperatur herkäme, ist also unabhängig von der Beschaffenheit und Gestalt der Körper und nur durch die Temperatur bedingt. Die Richtigkeit dieser Behauptung sieht man ein, wenn man erwägt, dass ein Strahlenbündel, welches dieselbe Gestalt und die entgegengesetzte Richtung als das gewählte hat, bei den unendlich vielen Reflexionen, die es nach einander an den gedachten Körpern erleidet, vollständig absorbirt wird. In dem Innern eines undurchsichtigen, glühenden Hohlkörpers von gewisser Temperatur findet hiernach auch immer dieselbe Helligkeit statt, welches auch im Uebrigen die Beschaffenheit desselben sein möge,

Es sei hier noch eine Bemerkung von Kirchhoff angefügt, welche sich nur in seiner Publication aus dem Jahre 1860[1]) findet. Dort sagt er: „Die mit J bezeichnete Grösse ist eine Function der Wellenlänge und der Temperatur. Es ist eine Aufgabe von hoher Wichtigkeit, diese Function zu finden. Der experimentellen Bestimmung derselben stehen grosse Schwierigkeiten im Wege; trotzdem scheint die Hoffnung begründet, sie durch Versuche ermitteln zu können, da sie unzweifelhaft von einfacher Form ist, wie alle Functionen es sind, die nicht von den Eigenschaften einzelner Körper abhängen, und die man bisher kennen gelernt hat. Erst wenn diese Aufgabe gelöst ist, wird die ganze Fruchtbarkeit des bewiesenen Satzes sich zeigen können; aber auch jetzt schon lassen sich wichtige Schlüsse aus demselben ziehen.“

16. Gegen den Beweis von Kirchhoff sind Einwände nur von de la Provostaye[2]) erhoben worden. Er meint, das Gesetz gelte nicht, sobald diffuse Reflexion vorkomme. Ich sehe nicht ein, an welcher Stelle des Beweises die Art der Reflexion in Betracht kommen kann, über die Reflexion an dem beliebigen Körper C werden keinerlei Annahmen gemacht. Auch Kirchhoff berücksichtigt in seiner Erwiderung[3]) diesen Einwand nicht. Ferner will Provostaye die Annahme von vollständig diathermanen und von vollkommen reflectirenden Körpern nicht gelten lassen und spricht von „hypothèses gratuites“. Ueber diese Annahmen und die des vollkommen schwarzen Körpers kann man nach meiner Ansicht in der That etwas zweifelhaft sein. Die Annahme des vollkommen schwarzen Körpers stammt nicht von Kirchhoff, sondern ist sehr viel älter; wir sahen, dass z. B. auch Stewart ihn benutzt. Kirchhoff hat ihn nur etwas schärfer präcisirt, indem

1) Siehe Pogg. Ann. **109**. p. 292 (1860).

2) F. de la Provostaye, Considération théorique sur la chaleur rayonnante. Ann. chim. et phys. (3) **67**. p. 5—51 (1863) und Égalité des pouvoirs émissifs et absorbants. Ann. chim. et phys. (3) **69**. p. 206—213 (1863).

3) G. Kirchhoff, Zur Geschichte der Spectralanalyse und der Analyse der Sonnenatmosphäre. Pogg. Ann. **118**. p. 94—111 (1863).

er bemerkt, sein Brechungsexponent müsse gleich dem des angrenzenden Mediums sein. Aber hier tritt die Schwierigkeit auf, dass der Körper auch noch dispersionsfrei sein müsste, wenn er z. B. an das Vacuum grenzt, sonst kann er nur für eine einzige Wellenlänge schwarz sein, d. h. kein Licht reflectiren. Planck[1]) weist darauf hin, dass man zweckmässig schwarze Oberflächen, welche nichts reflectiren, unterscheide von schwarzen Körpern, bei welchen noch die Bedingung hinzutritt, dass sie alles absorbiren; dazu ist neben der schwarzen Oberfläche noch eine bestimmte Dicke für jede Wellenlänge nöthig, die von dem Absorptionsvermögen abhängt. Man sieht aus diesen und ähnlichen Betrachtungen, dass ein schwarzer Körper im strengen Sinne nicht existieren kann, dass aber unter gegebenen Bedingungen jeder Körper die Rolle eines solchen angenähert spielen kann.

Grössere Schwierigkeiten bietet aber der vollkommen diathermane Körper dar, dessen Brechungsexponent noch dazu von 1 sehr wenig verschieden sein soll. Den Grenzfall eines solchen Körpers würde das Vacuum bilden, aber das wäre hier nicht brauchbar, da der Körper gegen das Vacuum reflectiren soll; ein verdünntes Gas würde also etwa passen, wenn es vollkommen diatherman wäre. Ein solcher Körper würde gar nichts emittiren, wir könnten ihn also beliebig hoch erhitzt in eine schwarze Hülle von anderer Temperatur bringen, ohne dass er eine Erwärmung hervorbringt. Alles dies sind Eigenschaften, welche es nicht so unzweifelhaft erscheinen lassen, ob man berechtigt sei, solche Körper anzunehmen; den vollkommenen Spiegel hat übrigens schon Fourier[2]) eingeführt. Ich will damit natürlich nicht sagen, dass ich die Richtigkeit des Kirchhoffschen Gesetzes irgend bezweifle, aber ich wünschte den Beweis durch einen andern ersetzt zu sehen, der nicht solche logische Schwierigkeiten darbietet. Drude[3]) ändert den Beweis etwas, indem er ein Prisma benutzen will, das vollkommen durchsichtig sei, um die verschiedenen Wellenlängen zu trennen. Ein solches ist aber noch weniger möglich, als die Kirchhoffsche diathermane Platte, da vollkommene Durchsichtigkeit und dispergiernde Eigenschaften sich ausschliessen.

Dagegen hat Pringsheim einen Beweis gegeben, der von allen diesen Bedenken frei ist, und der mir auch sonst keine Einwendungen zu gestatten scheint. Siehe § 25.

17. Es ist noch ein Versuch von de la Provostaye[4]), das Gesetz zu beweisen, zu erwähnen, welcher aber als verfehlt zu bezeichnen ist. Pro-

---

1) M. Planck, Ueber irreversible Strahlungsvorgänge. Drudes Ann. **1.** p. 69—122 (1900). Siehe p. 119. Vergl. auch einige Bemerkungen von O. Postma in: Jets over uitstraling en opslorping, Proefschrift Amsterdam 1895, Groningen bei J. B. Wolters; und von W. Wien, Wiedem. Ann. **52.** p. 133 (1894).

2) J. B. J. Fourier, Des lois mathématiques de l'équilibre de la chaleur rayonnante. Mém. de l'acad. roy. d. sc. **5.** p. 153—246 (1826), siehe p. 202.

3) P. Drude, Lehrbuch der Optik, p. 457, Leipzig bei Hirzel 1900.

4) F. de la Provostaye, Considération théorique sur la chaleur rayonnante. Ann. chim. et phys. (3) **67.** p. 5—51 (1863).

vostaye hatte seit dem Jahre 1844 gemeinsam mit Desains eine grosse Anzahl vortrefflicher und interessanter Beobachtungen über die Wärmestrahlung veröffentlicht, auf welche er sich stützt. und es ist daher vielleicht nicht überflüssig, deren Inhalt ganz kurz anzugeben. Sie beginnen mit einer Prüfung[1]) des Strahlungsgesetzes von Dulong und Petit, welches sich als unrichtig erweist. Dann gehen sie zu Messungen mit der Thermosäule über und prüfen zuerst[2]) das Emissionsvermögen von Silber, wobei das Emissionsvermögen durchweg in dem alten Sinne als Verhältnisszahl gegen Russ genommen wird. Sie finden weiter[3]), dass das Lambertsche Gesetz nicht für alle Körper gültig sein könne: da von der auffallenden Strahlung ein Theil absorbirt, der Rest regelmässig oder diffus reflectirt werde, so müsse sich die absorbirte Menge mit dem Einfallswinkel ändern, wenn die reflectirte Menge sich ändert, und daher müsse sich auch die emittirte Menge mit dem Emissionswinkel ändern. Versuche beweisen, dass bei Russ, wo immer alles absorbirt wird, das Lambertsche Gesetz gilt, aber z. B. bei Glas nicht. — In einigen weiteren Arbeiten[4]) wird dann das Emissions- und Reflexionsvermögen der Metalle untersucht, dann[5]) diffuse Reflexion in Angriff genommen. — Ferner[6]) finden sie, dass Metalle Strahlen von verschiedenen Wärmequellen verschieden stark reflectiren, d. h. dass das Reflexionsvermögen von der Wellenlänge abhängt, dass somit bei der Reflexion die Zusammensetzung eines Strahlenbündels geändert wird. Indem sie sich dann zu den Erscheinungen der polarisirten Strahlung wenden, finden sie[7]), dass sowohl für durchsichtige Körper, wie für Metalle die gleichen Gesetze gelten, die man für Reflexion und Brechung des Lichtes erhalten hat. Sie beobachten[8]), dass die schräg von Platin emittirten Strahlen theilweise polarisirt seien, und machen auf die Wichtigkeit dieser Erscheinung für die Theorie des Temperaturgleichgewichtes aufmerksam: da die von einer solchen Fläche reflectirten Strahlen auch theilweise polarisirt sind, und zwar senkrecht zu den emittirten Strahlen, so setzen sich beide zu natürlichem Licht zusammen, wie es sein müsse, wenn man annehme, dass eine solche Fläche in einer schwarzen Hülle, die unpolarisirte Strahlen aussendet, ebensoviel emittire, wie absorbire. — Nachdem sie dann[9]) die Reflexion der

1) F. de la Provostaye et P. Desains, C. R. **19.** p. 410—415 (1844). Ann. chim. et phys. (3) **12** p. 129–135 (1844); C. R. **20.** p. 1767—1775 (1845); C. R. **22.** p. 77—80 (1846). Ann. chim. et phys. (3) **16.** p. 337—425 (1846).

2) C. R. **22.** p. 825—831 (1846).

3) C. R. **24.** p. 60—64 (1847).

4) C. R. **24.** p. 684—686, 967—969 (1847). C. R. **25.** p. 106–109 (1847). Ann. chim. et phys. (3) **22.** p. 358—431 (1848).

5) C. R. **26.** p. 212–214 (1848).

6) C. R. **28.** p. 501—503 (1849).

7) C. R. **29.** p. 121–125 (1849); Ann. chim. et phys. (3) **27.** p. 109—133 (1849). C. R. **31.** p. 19—22 (1850); Ann. chim. et phys. (3) **30.** p. 159—178 (1850).

8) C. R. **29.** p. 757—758 (1849); Ann. chim. et phys. (3) **28.** p. 252—255 (1849). C. R. **32.** p. 86—90 (1851). Ann. chim. et phys. (3) **32.** p. 112—127 (1851).

9) C. R. **31.** p. 512—515 (1850); Ann. chim. et phys. (3) **30.** p. 276—286 (1850).

spectral zerlegten Sonnenstrahlen, die sie in verschiedenen Regionen zusammenfassen, gemessen und dabei wieder erheblich verschiedene Reflexionsvermögen gefunden haben, wollen sie besser, als es bis dahin geschehen, die Gleichheit von Emission und Absorption nachweisen, wozu sie eine in der That sehr zweckmässige Methode benutzen.[1]) — Nachdem sie dann noch einmal[2]) auf die diffus reflectirten Strahlen zurückgekommen sind und genauer die dabei auftretende Polarisation verfolgt haben, zeigen sie[3]), dass die von verschiedenen Körpern bei derselben Temperatur ausgesandten Strahlen verschiedene Zusammensetzung haben, da sie durch Glas in verschiedenem Maasse durchgelassen werden. Dann[4]) zeigen sie, dass Steinsalz entgegen den Angaben von Melloni nicht alle Strahlen gleich gut hindurchlasse, sondern solche von Quellen niederer Temperatur stärker absorbire. Aber auch für Steinsalz ist die Summe der durchgelassenen, absorbirten und emittirten Strahlung gleich der Strahlung von Russ bei derselben Temperatur. — In der folgenden Abhandlung[5]) betonen sie von neuem, dass die absorbirte Menge complementär — nicht umgekehrt proportional, wie man früher annahm — zur reflectirten Menge sei, und ebenso die emittirte Menge complementär zur reflectirten. Die daraus folgende Gleichheit von Emission und Absorption können sie in vielen Fällen bestätigen, aber bei Glas finden sie erhebliche Abweichungen. Endlich[6]) werden von den Verfassern die Emissionen einiger Körper, welche sie auf denselben Platinstreif auftragen und erhitzen, verglichen und nach Quantität und Qualität verschieden gefunden, sowohl für Wärmestrahlen, als auch im sichtbaren Spectrum. Wir kommen auf diese Arbeiten noch an anderer Stelle zurück.

18. Gestützt auf diese Arbeiten will nun Provostaye im Jahre 1863 einen neuen Beweis des Kirchhoffschen Satzes liefern, der frei von den „hypothèses gratuites“ sei. Aber gleich der erste Schritt ist falsch: er sagt, wenn man ein schwarzes Oberflächenelement in einer schwarzen Hülle von derselben Temperatur habe, welches von der Flächeneinheit senkrecht zur Oberfläche J emittire, so sende es unter dem Winkel i die Menge $J w \sin i = J s$ aus, wo s den Querschnitt des Bündels darstellt. Es erhalte von dem gegenüberliegenden Flächenstücke w' der Wand die Menge $J w' \sin i = J s$. Da dies die absorbirte Menge darstellt, so bestehe also die Gleichheit von Emission und Absorption nicht nur zwischen dem ganzen eingeschlossenen Körper und der ganzen Hülle, sondern auch zwischen je zwei Flächenelementen beider. In dieser Darlegung nimmt aber Provostaye schon das an, was zu beweisen ist, und Kirchhoff[7]) bemerkt mit Recht, dass er ebenso gut das

1) C. R. **31**. p. 770—773 (1850); Ann. chim. et phys. (3) **30**. p. 431—443 (1850).
2) C. R. **33**. p. 444—447 (1851); Ann. chim. et phys. (3) **34**. p. 192—226 (1852).
3) C. R. **34**. p. 951 (1852).
4) C. R. **36**. p. 84—87 (1853).
5) C. R. **37**. p. 168—171 (1853).
6) C. R. **38**. p. 440—443 (1854). C. R. **38**. p. 977—978 (1854).
7) G. Kirchhoff, Pogg. Ann. **118**. p. 94—111 (1863). Siehe auch Ann. chim. et phys. (3) **68**. p. 184—186 (1863).

Princip der Gleichheit von Emission und Absorption für jede Wellenlänge hätte annehmen können. Auch die Art, wie Provostaye weiterhin zu den einzelnen Wellenlängen gelangen will, ist weit entfernt von einem wirklichen Beweise. Er argumentirt etwa so: das Reflexionsvermögen ist complementär zum Absorptionsvermögen und zum Emissionsvermögen; wenn sich also ersteres ändert, so müssen sich auch die beiden andern ändern. Nun ist gezeigt, dass das Reflexionsvermögen sich mit der Art der Strahlen ändert, und die Art der Strahlen hängt ab von der Temperatur der Strahlungsquelle. Da aber das Gesetz von der Gleichheit der Emission und Absorption für alle Temperaturen gelte, so müsse es auch für alle einzelnen Strahlenarten gelten.

Die Folgerungen, welche Provostaye aus dem Gesetz su ziehen sucht, enthalten gegen Kirchhoff gar nichts Neues, ich will sie daher übergehen.[1])

19. Alle drei besprochenen Beweise für das Kirchhoffsche Gesetz, der von Stewart, von Kirchhoff und von de la Provostaye, beruhen auf der Prevostschen Theorie des beweglichen Temperaturgleichgewichtes. Dabei ist stillschweigend oder ausdrücklich, z. B. von Kirchhoff, angenommen, dass die Strahlung eines Körpers nur von seiner Beschaffenheit und Temperatur, nicht aber von seiner Umgebung abhänge. Auf Grund von Anschauungen der kinetischen Gastheorie erhebt Schuster[2]) Bedenken gegen die Richtigkeit dieser Annahme. Er führt folgende Fälle an: Denken wir uns eine mit Gas gefüllte geschlossene Hülle von constanter Temperatur, und fassen ein Volümelement im Innern ins Auge, so werden sich die Molekeln mit allen möglichen Geschwindigkeiten hindurchbewegen, aber die mittlere kinetische Energie ist unabhängig von der Richtung. Denken wir uns jetzt eine Stelle der Hülle höher erwärmt, so dass Wärmeleitung durch das Gas eintritt, so kann die mittlere Temperatur des betrachteten Volumelementes unverändert bleiben, trotzdem der Werth der kinetischen Energie nicht mehr unabhängig von der Richtung ist. Die Temperatur allein definirt hier also nicht den Zustand des Körpers, das ist vielmehr nur der Fall, wenn die Temperatur constant ist. Wenn so durch Leitung Aenderungen eintreten, könnten sie auch durch Strahlung hervorgebracht werden, und wir dürfen nicht annehmen, dass der Zustand des Körpers der gleiche sei, wenn er strahlt, ohne dass seine Temperatur sich ändert, oder wenn er sich abkühlt. Schuster sagt, man könne sogar einen Fall anführen, wo eine Aenderung in den beiden Fällen sichtbar sei: Bringen wir in eine Bunsenflamme eine Natriumperle, so zeigt das Spectroscop uns die gelbe Doppellinie. Wir wissen aber, dass Natriumdampf auch ein grünes Linienpaar hervorbringen kann, nur ist es in diesem Fall unsichtbar schwach. Denken wir uns nun die Flamme in eine Hülle von derselben Temperatur ein-

1) Siehe noch die Antwort von de la Provostaye an Kirchhoff: Égalité des pouvoirs émissifs et absorbants. C. R. **57**. p. 517—520 (1863); Ann. chim. et phys. (3) **69**. p. 206—213 (1863).

2) A. Schuster, On the dynamical theory of radiation. Phil. Mag. (5) **12**. p. 261—266 (1881).

geschlossen, so wird die gelbe Strahlung kaum geändert werden, da die Strahlung der Hülle in Bezug auf diese Wellenlänge nicht wesentlich verschieden von der der Flamme ist. Da aber die Energie der grünen Strahlung von der Hülle viel stärker ist, so muss die Energie dieser Schwingungen in der Materie der Flamme erheblich zunehmen, und das muss die Energie der Schwingungen der einzelnen Molecüle für diese Wellenlänge steigern. Der Unterschied der Intensitäten der gelben und grünen Linien muss also in der Hülle kleiner sein, als bei freier Strahlung.

Es sei hervorgehoben, dass dieser Fall von Wanner[1]) experimentell hergestellt worden ist, nnd dass sich dabei in der That eine erhebliche Verstärkung der grünen Linien gezeigt hat; freilich sind auch die gelben Linien viel breiter geworden, und ob die Differenz der Intensitäten kleiner geworden ist, lässt sich kaum sagen.

Ich halte Schusters Bedenken nioht für unberechtigt, aber ich glaube die Aenderungen der Strahlung eines Körpers, welche von geänderter Temperatur der Umgebung herrühren, sind im Allgemeinen als unendlich klein zu vernachlässigen.

Es sei hier noch eine Notiz von Tait[2]) erwähnt, die allerdings absolut nichts Neues bringt, aber so aussieht, als solle sie eine Beschränkung des Kirchhoffschen Gesetzes bedeuten. Tait sagt, das Gesetz gelte nur, wenn Strahlungsenergie ausschliesslich in Wärme übergehe und umgekehrt. Da Kirchhoff das 25 Jahre früher ganz ausführlich hervorgehoben, sehe ich den Zweck der Bemerkung nicht. Dann sagt Tait, von einem Temperaturgleichgewicht in einer geschlossenen Hülle könne man nur in „statistischem" Sinne reden, d. h. in dem Sinne, wie wir von einer mittleren Geschwindigkeit der Molecüle sprechen. Auch das scheint mir selbstverständlich, da unser Begriff der Temperatur auf Grund der kinetischen Gastheorie ein statistischer ist.

c) Erweiterungen des Kirchhoffschen Satzes.

20. Bevor ich dazu übergehe, die Folgerungen zu besprechen, welche aus dem Kirchhoffschen Gesetze gezogen worden sind, und die Versuche, das Gesetz selbst oder diese Folgerungen auf seine Richtigkeit zu prüfen, sollen zuerst noch einige Versuche, das Gesetz zu erweitern oder zu verbessern, angeführt werden.

Wir haben gesehen, dass Kirchhoff fand, dass die Strahlung eines schwarzen Körpers von dem Brechungsexponenten des Mediums abhänge, in den er eingebettet ist, dass nämlich die Emissionsvermögen in zwei diathermanen Medien sich wie die Quadrate ihrer Brechungsexponenten verhalten.[3])

1) H. Wanner, Notiz über die Verbreiterung der D-Linien. Wiedem. Ann. **68**. p. 143—144 (1899).

2) P. G. Tait, On radiation, Edinb. Proc. **12**. p. 531—533 (1884).

3) Uebrigens hat schon L. Wilhelmy aus der Annahme innerer Strahlung den Schluss gezogen, das Emissions- und Absorptionsvermögen müsse vom umgebenden Medium abhängen. Siehe Pogg. Ann. **84**. p. 119—135 (1851).

Trotzdem ist dieser Satz übersehen worden, und Clausius hat ihn von Neuem im Jahre 1864 aus dem zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie abgeleitet. Rankine hatte die Annahme gemacht, durch Concentration der von einem Körper ausgehenden Strahlen könne im Brennpunkt eine höhere Temperatur erzeugt werden, als der emittirende Körper besitze. Das würde ein Widerspruch gegen den zweiten Hauptsatz darstellen, und daher unternahm Clausius[1]) in ähnlicher Weise wie Kirchhoff die Berechnung der Wärmemenge, die sich zwischen zwei schwarzen Flächenelementen austauscht. Indem er aber dabei annahm, die Elemente befänden sich in verschiedenen Medien, kam er zum Resultat, dass die ausgesandten Mengen gleich dem Emissionsvermögen der Körper multiplicirt mit dem Quadrat der Fortpflanzungsgeschwindigkeit im angrenzenden Medium seien. Wenn man nun annehme, dass die Emissionsvermögen der beiden Elemente identisch seien, so würden für den Fall verschiedener angrenzender Medien die ausgetauschten Wärmemengen verschieden sein, der eine Körper würde sich erwärmen, was dem zweiten Hauptsatz widerspräche. Daher muss man annehmen, das Emissionsvermögen eines schwarzen Körpers in einem Medium sei umgekehrt proportional dem Quadrat der Fortpflanzungsgeschwindigkeit in demselben oder proportional dem Quadrat seines Brechungsexponenten. Das ist der Satz von Kirchhoff, der gewöhnlich als der Clausiussche Satz bezeichnet wird. Clausius fügt noch hinzu, dass für nicht schwarze Körper an Stelle von e. der Quotient $\frac{E}{A}$ ihres Emissions- und Absorptionsvermögens zu setzen ist.

Der gleiche Satz ist noch recht oft bewiesen worden. Bartoli[2]) leitet ihn auf elementarem Wege ab, indem er die durch die Brechung an der Grenzfläche des emittirenden und des anliegenden Körpers hervorgerufene Aenderung des Strahlenganges verfolgt. Galitzine[3]) geht von der electromagnetischen Theorie des Lichtes aus und zeigt, dass nach ihr die Emission proportional der Dielectricitätsconstante sei, also auch dem Quadrat des Brechungsexponenten.

Dojes[4]) führt die von Fourier[5]) wohl zuerst verwandte Vorstellung der Strahlung im Innern eines Körpers in einer interessanten Abhandlung

1) R. Clausius, Ueber die Concentration von Wärme- und Lichtstrahlen und die Grenzen ihrer Wirkung. Pogg. Ann. **121**. p. 1—44 (1864). Auch: Mechanische Wärmetheorie. 2. Aufl. Braunschweig bei Vieweg, 1876. Bd. 1, p. 316—336.

2) A. Bartoli, Dimostrazione elementare di un teorema relativo alla teoria del raggionamento dato dal prof. R. Clausius. Nuovo Cim. (3) **6**. p. 265—276 (1879).

3) B. Galitzine, Ueber strahlende Energie. Wied. Ann. **47**. p. 479—495 (1892).

4) P. H. Dojes, Over de theorie der straling in verband met de voorstelling van Fourier. Verhand. K. Ak. v. Wetensch. Amsterdam. Eerste Sectie, Deel 3. No. 4. p. 1—26 (1895).

5) J. B. J. Fourier, Théorie du mouvement de la chaleur dans les corps solides. (1811) Mém. de l'acad. roy. des sc. de l'Institut. **5**. p. 153—246 (1826). Siehe p. 179. Siehe auch: Note sur la chaleur rayonnante. Ann. chim. et phys. (2) **4**. p. 128—145 (1817). — Question sur la théorie physique de la chaleur rayonnante. Ann. chim. et phys. (2) **6**. p. 259—303 (1817). — Résumé théorique des propriétés de la chaleur rayonnante. Ann. chim. et phys. (2) **27**. p. 236 —281 (1824).

weiter aus. Fourier hatte mit Hülfe dieser Vorstellung das Lambertsche Gesetz abgeleitet[1]; Dojes berechnet genauer die Menge, welche von einem durchsichtigen Körper mit glatter Oberfläche, der so dick ist, dass aus noch grösserer Tiefe keine Strahlen mehr an die Oberfläche gelangen können, nach einem Punkte gestrahlt wird. Indem er dann den Ausdruck auf einen schwarzen Körper in zwei verschiedenen angrenzenden Medien anwendet, findet er das Gesetz.

21. Die ausführlichsten Rechnungen, auch auf Grund der Fourierschen Vorstellung, stellt Smoluchowski de Smolan[2]) an, und da sie Neues bringen, will ich sie hier vorführen.

Jedes Element eines Körpers dv sende Energie η dv aus, die nach allen Seiten gleich vertheilt ist; ihre Quantität ist gleich der, welche durch eine das Element einschliessende Kugelfläche vom Radius r gehen würde, falls keine Absorption vorhanden wäre; durch letztere wird aber die Strahlung abgeschwächt auf σ. Jedes Element absorbirt eine Menge, welche proportional ist seinem Volumen und der Strahlungsdichte $\frac{\sigma}{4\pi r^2}$, also die Strahlung σ vermindert sich auf der Strecke dr um $\alpha\sigma$dr. Dann ist also

$$-d\sigma = 4\pi r^2 dr\,\alpha\,\frac{\sigma}{4\pi r^2} = \alpha\sigma dr.$$

Das ist in Uebereinstimmung mit dem Absorptionsgesetz: $\sigma = \sigma_0 e^{-\alpha r}$.

Nehmen wir an dem Körper, von welchem dv ein Volumelement bildet, ein Oberflächenelement dF, welches von dv unter dem körperlichen Winkel do erscheint; die Normale auf dF sei die Axe eines Systems sphärischer Coordinaten und bilde mit dem Radiusvector r den Winkel φ. Dann ist die durch dF ausgesandte Energiemenge

$$\frac{do}{4\pi}\,\eta\,dv\,e^{-\alpha r}$$

Die vom ganzen Körper ausgestrahlte Menge ist daher

$$(1)\qquad \frac{1}{4\pi}\int do\,\eta\,e^{-\alpha r}\,dv,$$

wo die Integration über den ganzen Körper zu erstrecken ist. Dabei ist $do = \frac{dF\cos\varphi}{r^2}$. Nimmt

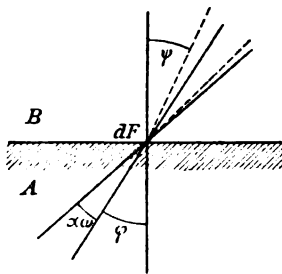


Fig. 6.

man an (Fig. 6), der strahlende Körper bilde einen Conus mit dem körperlichen Winkel dω, der sich von dF ins Unendliche erstreckt, so wird, da $dv = r^2 d\omega$, Gleichung (1):

$$(2)\qquad \frac{\eta}{4\pi}\int_0^\infty \frac{dF\cos\varphi}{r^2}\,d\omega\,r^2 e^{-\alpha r} dr = \frac{\eta}{4\pi\alpha}\,dF\,d\omega\cos\varphi.$$

1) In derselben Weise verfährt später auch E. Lommel, Ueber die Fluorescenz, Wied. Ann. **10**. p. 449—472 (1880).

2) S. Smoluchowski de Smolan, Recherches sur une loi de Clausius au point de vue d'une théorie générale de la radiation. J. de Phys. (3) **5**. p. 488—499 (1896).

Liegt auf der anderen Seite der Grenzfläche, von der dF ein Element ist, ein Medium B mit gleichem Brechungsexponenten, so gehen die Strahlen unter demselben Winkel φ weiter. Der Ausdruck (2) stellt dann also die Strahlung eines sehr dicken Körpers unter dem Winkel φ dar und ist einfach der Ausdruck des Lambertschen Gesetzes, wobei $\frac{\eta}{4\pi\alpha} = \varepsilon$ das Emissionsvermögen darstellt.

Die ganze von einem Körper durch ein Oberflächenelement ausgestrahlte Wärme wird sein

$$(3) \qquad \frac{\eta\, dF}{4\pi\alpha}\iint \sin\varphi\cos\varphi\, d\varphi\, d\vartheta = \frac{\eta\, dF}{2\alpha}\int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin\varphi\cos\varphi\, d\varphi = \frac{\eta\, dF}{4\alpha}.$$

Ein solcher Körper erscheint in dicken Schichten schwarz, falls nicht für bestimmte Wellenlängen α genau gleich Null ist.

Wenn das zweite Medium B nicht denselben Brechungsexponenten hat, so tritt durch Brechung eine Aenderung der Richtung ein, indem φ sich in ψ verwandelt, und es tritt nach den Fresnelschen Formeln eine Schwächung des Bündels ein im Verhältniss

$$M = \frac{1}{2}\,\frac{\sin 2\varphi \sin 2\psi}{\sin^2(\varphi+\psi)}\left[1 + \frac{1}{\cos^2(\varphi-\psi)}\right].$$

Das scheinbare Emissionsvermögen ε' genügt der Gleichung

$$M\varepsilon\, d\omega\, dF\cos\varphi = \varepsilon'\, d\omega'\, dF\cos\varphi,$$

was durch die Beziehungen $d\omega = \sin\varphi\, d\varphi\, d\vartheta$, $d\omega' = \sin\psi\, d\psi\, d\vartheta$ und das Brechungsgesetz: $n_2 \sin\psi = n_1 \sin\varphi$ geschrieben werden kann

$$\varepsilon' = M\left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2 \varepsilon.$$

Die Menge, welche von einem Conus $d\omega$ unter dem Winkel φ austritt, ist

$$(4) \qquad \varepsilon'\, d\omega'\, dF\cos\psi = \varepsilon\, d\omega'\cos\psi\, M\left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2$$

Diese Gleichung stellt das Kirchhoff-Claususssche Gesetz dar, enthält aber noch den Factor M, welcher aussagt, dass die Vermehrung oder Verminderung der Emission durch das angrenzende Medium noch vom Winkel φ abhängt. Die Gleichung bestreitet somit die Gültigkeit des Lambertschen Gesetzes. Uebrigens bekommt der Factor M Bedeutung nur, wenn der Winkel φ gross wird. Bei Clausius kommt der Factor nicht vor, da er von der Gültigkeit des Lambertschen Gesetzes ausgeht, was ja für schwarze Körper berechtigt ist.

In Folge der Brechung muss auch das schräg emittirte Licht theilweise polarisirt sein. Das haben Provostaye und Desains gefunden, und schon Magnus[1]) hat als Grund dafür die Brechung erkannt.

Ist der Brechungsexponent n_2 für das zweite Medium B grösser, so ist die Gesammtstrahlung, die durch die Oberfläche geht:

1) G. Magnus, Pogg. Ann. **127**. p. 604 (1866).

$$(5) \qquad \frac{\eta}{2\alpha} dF \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin\varphi \cos\varphi M d\varphi,$$

bleibt also angenähert $\frac{\eta dF}{4\alpha}$, aber concentrirt sich in einem Conus, dessen Winkel $\psi = \arc\sin\frac{1}{n}$.

Ist der Brechungsexponent n_2 in B kleiner, so ist die Gesammtstrahlung:

$$(6) \qquad \frac{\eta}{2\alpha} dF \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin\varphi \cos\varphi M d\varphi.$$

Nehmen wir nun an, das Medium B strahle auch aus und habe grösseren Brechungsexponenten. Dann ist die Energie, welche von A nach B geht, nach (5): $\frac{\eta_1}{4\alpha_1} NdF$, wo N den Mittelwerth von M darstellen soll. Ebenso ist die Energie, die von B nach A geht, nach (6): $\frac{\eta_2}{4\alpha_2}\left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2 NdF$. Ist nun die Temperatur beider Körper gleich, so müssen nach dem zweiten Hauptsatz die sich austauschenden Mengen identisch sein, also

$$\frac{\eta_1}{4\alpha_1 n_1^2} = \frac{\eta_2}{4\alpha_2 n_2^2};$$

das lässt sich auch schreiben: $\varepsilon_1 : \varepsilon_2 = n_1^2 : n_2^2$.

Dies ist ein Satz, der dem Kirchhoff-Clausiusschen analog ist, aber die n beziehen sich auf die emittirenden Medien selbst, und ε auf die innere Strahlung. Es ist der Satz, den Stewart zuerst aufgestellt hat. (Siehe p. 10).

Zu ganz gleichen Resultaten gelangt endlich mit etwas anderer Rechnung Uljanin[1]) in einer Abhandlung über das Lambertsche Gesetz. Er zeigt hier, dass dies Gesetz nur für solche Flächen, die gar nichts regelmässig reflectiren, gelten könne, und sich für sie aus dem Kirchhoffschen Gesetz ableiten lasse. Dann gelangt er zu dem zuletzt genannten Satze von Smoluchowski de Smolan.

22. Zwei experimentelle Versuche sind gemacht worden, dies Gesetz zu bestätigen. Der erste stammt von v. Quintus Icilius[2]): er setzt zu beiden Seiten einer Thermosäule Metallwürfel, in denen Wasser im Sieden erhalten wird. Zwischen sie und die Säule sind auf beiden Seiten zwei angrenzende Kammern mit Oeffnungen gesetzt, welche durch Steinsalzplatten verschlossen sind, so dass die Strahlen von den Siedegefässen durch je zwei gleiche Kammern von beiden Seiten auf die Thermosäule fallen. In die erste Kammer der einen Seite wird Kohlensäure gefüllt, in die zweite Wasserstoff, auf der

1) W. v. Uljanin, Ueber das Lambertsche Gesetz und die Polarisation der schief emittirten Strahlen. Wied. Ann. **62**. p. 528—542 (1897).

2) G. v. Quintus Icilius, Ueber die Abhängigkeit des Strahlungsvermögens der Körper von der Natur der umgebenden Mittel. Pogg. Ann. **127**. p. 30—45 (1866).

andern Seite in die erste Kammer Wasserstoff, in die zweite Kohlensäure. Dadurch ist erreicht, dass das erste Gefäss in Kohlensäure strahlt, das zweite in Wasserstoff, dass aber die Strahlenbündel in beiden Fällen gleiche Medien zu durchlaufen haben; Quintus Icilius wollte auf diese Weise verschieden starke Absorption in den beiden zu vergleichenden Gasen unschädlich machen. Er findet nun, dass die Strahlung in Kohlensäure stärker sei, nur in einer Versuchsreihe ergiebt sich das Umgekehrte. Aus dem Verhältniss der Strahlungen ergiebt sich nach dem Gesetz das Verhältniss der Brechungsexponenten zu 1,0006 ± 0,003, während in Wahrheit das Verhältniss der Exponenten etwa 1,0003 ist. Das Resultat ist also wenig genau.

Gegen die Versuchsanordnung erhebt Smoluchowski de Smolan[1]) wohl begründete Bedenken: wenn die Strahlen, wie hier, eine parallele Schicht durchdringen und dann in ein anderes Medium austreten, so wird die verschiedenartige Brechung beim Eintritt der Strahlen aus dem strahlenden Körper zum Theil beim Austritt wieder aufgehoben, und man kann, zumal wenn der Unterschied der Brechungsexponenten so gering ist, kein brauchbares Resultat erhalten. Er selbst macht nun nach einer complicirten Methode, die ich nicht auseinander setzen will, Messungen mit Luft und Schwefelkohlenstoff. Dabei ergiebt sich für das Verhältniss ihrer Brechungsexponenten 1,595, während experimentell für lange Wellen gefunden ist: 1,523. Das kann man als eine gute Bestätigung des Gesetzes betrachten.

23. Noch einige im Anschluss an das Kirchhoffsche Gesetz ausgeführte theoretische Abhandlungen sind zu erwähnen. Lecher[2]) will die innere Strahlung und Absorption eingehender berücksichtigen, und nennt die entsprechend definirten Grössen das wirkliche Ausstrahlungs- und Absorptionsvermögen im Gegensatz zu den scheinbaren gleichen Grössen, die im Kirchhoffschen Satze vorkommen. Er sucht eine Beziehung zwischen diesen Grössen und kommt zur Gleichung: $-4 \log \text{nat} (1-a) = \frac{\varphi}{F}$, wo φ die von einem Volumelement ausgehende Strahlung bedeutet, a den davon auf der Längeneinheit des Weges absorbirten Bruchtheil, F die Strahlung eines schwarzen Körpers. Mir scheint die ganze Betrachtung wenig Bedeutung zu haben, so dass ich nicht näher darauf eingehe. Entschieden falsch sind die weiteren Schlüsse, die aus der Annahme gezogen werden, das wirkliche Absorptionsvermögen sei von der Temperatur unabhängig; Lecher findet nämlich, die Intensität aller Wellenlängen müsse mit gesteigerter Temperatur im gleichen Verhältnisse wachsen, die maximale Ordinate der Intensitätscurve also stets derselben Wellenlänge angehören.

---

1) S. Smoluchowski de Smolan, Recherches sur la dépendance entre le rayonnement d'un corps et la nature du milieu environnant. C. R. **123**. p. 230—233 (1896). Siehe auch J. de Phys. (3) **5**. p. 488—499 (1896).

2) E. Lecher, Ueber Ausstrahlung und Absorption. Wien. Sitzber. **85**. II p. 441—490 (1882); Wied. Ann. **17**. p. 477—518 (1882).

24. Wesentlich interessanter ist eine Arbeit von Voigt[1]). Der Beweis von Kirchhoff steht in gar keiner Beziehung zu der theoretischen Behandlung der Optik, sei es, dass man an die elastische oder electromagnetische Theorie denkt. Voigt will nun versuchen, ob sich nicht ein solcher Zusammenhang herstellen lasse, ob man nicht von den Differentialgleichungen für die Lichtbewegung zum Kirchhoffschen Gesetze gelangen könne. Er nimmt also zunächst an, dass die Theilchen einer Platte durch irgendwelche Einwirkung, z. B. chemische, erregt werden, und berechnet die Emission durch solche regelmässige homogene Erregung und die Absorption regelmässiger einfallender Schwingungen. Es ergiebt sich, dass der Quotient beider, der nach dem Kirchhoffschen Satze constant sein sollte, das nicht ist, sondern von der Dicke des Körpers und anderen Grössen abhängt. — Nun versucht Voigt, da wirklich ungeordnete Bewegungen im Lichte sich nicht annehmen lassen, sich dem dadurch zu nähern, dass er incohärente Bewegungen der einzelnen Theilchen annimmt, und von Neuem E und A berechnet. Aber auch dann ist der Quotient von der Dicke abhängig; er wird davon unabhängig nur unter ganz bestimmten einschränkenden Voraussetzungen, z. B. dass die Dicke der Platte gross und die Absorption in ihr sehr klein sei. Damit ist ein allgemeiner Beweis des Satzes als gescheitert zu betrachten.

25. Pringsheim[2]) will beim Beweise des Kirchhoffschen Satzes die Annahme des schwarzen, des absolut spiegelnden und des absolut durchsichtigen Körpers umgehen. Er schliesst folgendermaassen: Ein beliebiger Körper K befinde sich in einem geschlossenen adiathermanen Raum von überall gleicher Temperatur. Er sende in der Zeit 1 die Strahlung E aus, während von den Wänden auf ihn die Strahlung e fällt, von der er den Bruchtheil A e absorbirt. Da sich die Temperatur nicht ändern kann, ist E = A e.

K sei eine Kugel, die Strahlen verschiedener Wellenlänge, die von verschiedenen Richtungen auffallen, verschieden absorbirt und reflectirt. Denken wir uns die Kugel gedreht, so kann die Temperatur nicht geändert werden, es muss also die Strahlung in allen Richtungen im Hohlraum die gleiche Beschaffenheit haben, da die Kugel in allen Richtungen gleich viel absorbiren muss.

Ist e_λ die Strahlung zwischen den Wellenlängen λ und $\lambda + d\lambda$, so ist

$$e = \int_0^\infty e_\lambda \, d\lambda, \text{ also } E = \int_0^\infty A_\lambda \, e_\lambda \, d\lambda.$$

Denkt man sich den Körper K in ganz verschiedene Hohlräume von derselben Temperatur gebracht, deren Emission mit $e_{1\lambda}$, $e_{2\lambda}$, $e_{n\lambda}$ bezeichnet werde, so muss, da in allen die Temperatur sich nicht ändern kann, sein

1) W. Voigt, Ueber die Proportionalität von Emissions- und Absorptionsvermögen. Wied. Ann. **67**. p. 366—387 (1899).

2) E. Pringsheim, Einfache Herleitung des Kirchhoffschen Gesetzes. Verh. deutsche phys. Ges. **3**. p. 81—84 (1901).

$$\int_0^\infty A_\lambda e_\lambda d\lambda = \int_0^\infty A_\lambda e_{1\lambda} d\lambda = \int_0^\infty A_\lambda e_{2\lambda} d\lambda = \ldots = \int_0^\infty A_\lambda e_{n\lambda} d\lambda.$$

Da K ganz willkürlich, also auch A_λ ganz unabhängig von $e_{n\lambda}$ ist, so folgt

$$e_\lambda = e_{1\lambda} = e_{2\lambda} = \ldots = e_{n\lambda}.$$

Die Strahlung in den verschiedenen Hohlräumen ist also

$$e = \int_0^\infty e_\lambda d\lambda,$$

d. h. es ist die Strahlung, welche K aussenden würde, wenn $A = 1$ ist, es ist die Strahlung eines schwarzen Körpers.

Es wird nun die Strahlung eines Flächenelements ds_1 des Körpers K zu einem andern weit entfernten Flächenelement ds_2 des Hohlraums betrachtet. Nennen wir E_λ das Emissionsvermögen des Körpers, d. h. diejenige Strahlung, welche in der Zeit 1 von ds_1 nach ds_2 gelangt und Wellen von der Länge λ und bestimmter Schwingungsrichtung besitzt, und nennen wir für den schwarzen Körper die entsprechende Grösse e_λ, so folgt: die von ds_1 nach ds_2 gelangende Strahlung ist:
$$e_\lambda = E_\lambda + G.$$
Der Körper K sendet nämlich im geschlossenen Hohlraum schwarze Strahlung aus, die sich zusammensetzt aus der Eigenstrahlung E_λ und reflectirter oder durchgelassener Strahlung G.

Die Strahlung G nun, die durch Vermittlung von ds_1 von ds nach ds_2 gelangt, ist, wenn wir mit A_λ das Absorptionsvermögen von K für diese Strahlen bezeichnen:
$$G = (1 - A_\lambda) e_\lambda,$$
also
$$e_\lambda = E_\lambda + (1 - A_\lambda)\, e_\lambda \quad \text{oder} \quad E_\lambda = A_\lambda e_\lambda.$$

26. Der Kirchhoff'sche Satz lautet: beziehen wir E, A und e auf die gleiche, sonst aber beliebige Wellenlänge, Temperatur und Polarisationsrichtung, so ist stets: $\frac{E}{A} = e$.

Fällt auf einen beliebigen Körper die Lichtmenge 1 von bestimmter Wellenlänge und Polarisationsrichtung, so wird davon im Allgemeinen ein Theil durchgelassen, er heisse D, ein anderer Theil absorbirt, A, ein dritter regelmässig reflectirt, R, ein vierter endlich diffus reflectirt, R_1. Also ist

$$1 = D + A + R + R_1, \quad A = 1 - D - R - R_1.$$

Hat der Körper eine glatte Oberfläche, so ist $R_1 = O$; ist er undurchsichtig oder so dick, dass er alles absorbirt, so ist auch $D = O$, also

$$A = 1 - R, \quad \frac{E}{1 - R} = e.$$

Für diesen Fall kann man die Messung der Absorption ersetzen durch die der Reflexion, wie es in der That z. B. bei Metallen geschieht.

Ist der Körper andererseits ein Gas, so wird man im Allgemeinen $R = O$ setzen können, und erhält

$$A = 1 - D, \quad \frac{E}{1 - D} = e.$$

ZWEITER ABSCHNITT.

Prüfung des Kirchhoffschen Satzes.

a) Qualitative Prüfung.

27. Eine Prüfung des Kirchhoffschen Gesetzes[1]) im strengen Sinne des Wortes ist bisher noch kaum erfolgt; es wäre dazu für einen beliebigen Körper und beliebige Temperatur das Emissionsvermögen für eine bestimmte Wellenlänge und das Absorptionsvermögen für dieselbe zu messen; ferner müsste das Emissionsvermögen des schwarzen Körpers unter denselben Bedingungen ermittelt werden, um dann zu untersuchen, ob der Quotient der beiden ersten Grössen gleich der dritten ist. Sollte das emittirte Licht nicht natürliches sein, so wäre noch eine bestimmte Polarisationsrichtung ins Auge zu fassen. Dieselbe Messungsreihe wäre dann für verschiedene Körper und für verschiedene Wellenlängen zu wiederholen. Es ist klar, dass wir diese Aufgabe streng gar nicht lösen können, da wir nicht im Stande sind, eine einzelne Wellenlänge aus dem Spectrum herauszugreifen, sondern dass im günstigsten Falle ein schmaler Complex von Wellenlängen der Untersuchung unterworfen werden könnte. Aber auch diese Prüfung ist, wie gesagt, bisher noch nicht genügend unternommen worden. Dagegen sind eine Reihe von Schlüssen, die sich aus dem Gesetze ziehen lassen, einer Prüfung leichter zugänglich und sie führen denn auch im allgemeinen zu einer qualitativen Bestätigung des Satzes.

Wir können, indem wir die für eine bestimmte Wellenlänge geltende Beziehung $\frac{E}{e} = A$, wo E und A wie immer das Emissions- und Absorptionsvermögen eines beliebigen Körpers bedeuten sollen, e das Emissionsvermögen des schwarzen Körpers, für alle Wellenlängen des Spectrums aufstellen und addiren, das Resultat erhalten, dass die Gesammtemission eines schwarzen Körpers gleich sei der Gesammtabsorption des Körpers. Da man früher den genannten Quotienten als Emission bezeichnete, können wir somit auch sagen, dass die Emission gleich der Absorption sei. Dies Gesetz ist nun zwar ausserordentlich oft der experimentellen Prüfung unterworfen worden; zahllose Messungen von Leslie, Melloni, Ritchie, Provostaye und Desains und Anderen erweisen diese Beziehung soweit richtig, dass sie als allgemein gültig schon vor Aufstellung des Kirchhoffschen Satzes angenommen wurde. Wenn man aber jene alten Messungen genauer betrachtet, so findet man leicht, dass sie den eigentlichen Bedingungen unseres Falles nicht entsprechen. Vor allem ist fast nie die Emission und Absorption bei derselben Temperatur gemessen worden, sondern die Emission bei hoher, die Absorption bei gewöhnlicher Temperatur. Dazu kommt noch, dass die Bedeutung des Absorptionsvermögens bei diesen älteren Autoren eine recht unbestimmte ist: man lässt irgend einen beliebigen Körper strahlen, misst, wieviel er aussendet, und

1) Siehe hierzu die vortreffliche Abhandlung von A. Cotton in der Revue générale des sciences 1899*, auch Astrophys. J. 9. p. 236—268 (1899).

wieviel davon übrig bleibt, nachdem die Strahlen durch den Körper hindurchgegangen sind, wenn es sich um einen durchsichtigen Körper handelt, oder nachdem sie reflectirt sind, wenn es sich um einen undurchsichtigen handelt. Die Differenz wird dann als absorbirt betrachtet, wobei im ersten Falle die reflectirte Menge häufig gar nicht berücksichtigt ist. Der absorbirte Bruchteil ist aber in diesem Falle ganz unbestimmt, denn er hängt von der Beschaffenheit der zu absorbirenden Strahlung ab. Denken wir uns, um das an einem besonders auffallenden Beispiel zu erkennen, einen Körper, der nur für ein begrenztes Stück des Spectrums stark absorbirend ist, und bringen wir ihn vor zwei Strahlungsquellen, von welchen die eine sehr wenig in dem betreffenden Gebiete emittirt, die andere viel mehr. Dann wird das Absorptionsvermögen des Körpers im ersten Falle sehr klein ausfallen, im zweiten sehr gross. Dieses Beispiel liesse sich experimentell verwirklichen, wenn wir als emittirende Körper einmal Steinsalz von mässiger Temperatur, dann einen schwarzen Körper von hoher Temperatur nähmen, als absorbirende Schicht Steinsalz.

Man findet also, dass für das Absorptionsvermögen, soll es eine bestimmte Bedeutung haben, noch Bedingungen hinzuzufügen sind, und zwar, dass der emittirende Körper bei der Absorptionsmessung ein schwarzer Körper von derselben Temperatur sein muss, auf welche sich die ganze Messungsreihe bezieht.

Wenn nun auch, wie gesagt, nicht einer der alten Versuche diesen Bedingungen genügt, so nähern sich ihnen einige doch einigermaassen. So ist z. B. bei den Versuchen von Provostaye und Desains[1]) die Temperatur bei Messung der Emission meist 100° und bei der Messung der Absorption nehmen sie als Strahlungsquelle eine berusste Fläche von 100°, wenn auch freilich die absorbirende Schicht Zimmertemperatur hat. Handelt es sich vollends um undurchsichtige Körper, deren Reflexions- und Absorptionsvermögen sich zweifellos sehr langsam mit der Temperatur ändert, so können wir solche Versuche als nahezu streng richtig betrachten, und ihre Resultate als eine gewisse Bestätigung des Kirchhoffschen Gesetzes für lange Wellenlängen gelten lassen.

In noch viel oberflächlicherer Art können wir das Gesetz vertreten durch den Hinweis auf die zahlreichen Versuche, welche zeigen, dass Körper, welche stärker absorbiren als andere, auch stärker emittiren. Auch hier liegen zahllose alte Beobachtungen vor, auf die näher einzugehen nicht lohnt[2]). Wir finden aber hier diese Thatsache für Wärmestrahlen nicht nur bestätigt für feste Körper, sondern nach den sorgsamen Messungen von Tyndall[3]) auch für Gase. Am genauesten ist dies in neuerer Zeit bestätigt worden von Paschen[4]),

1) Siehe die Litteraturangaben auf p. 28.

2) Einen ganz hübschen Vorlesungsversuch dafür siehe: K. T. Fischer, A simple experiment on thermal radiation. Nat. **62**. p. 103—104 (1900).

3) J. Tyndall. Von den zahlreichen Arbeiten seien hier nur einige erwähnt: Proc. Roy. Soc. **10**. p. 37—39 (1859); Proc. Roy. Soc. **11**. p. 558—561 (1860). Phil. Trans. **151**. p. 1—36 (1861); Phil. Trans. **152**. I p. 59—98 (1862); Phil. Trans. **154**. II p. 201—225 (1864); Phil. Trans. **154**. II p. 327—368 (1864).

4) F. Paschen, Ueber die Emission erhitzter Gase. Wied. Ann. **50**. p. 409—443 (1893); Ueber die Emission der Gase. Wied. Ann. **51**. p. 1—39 (1894). Wied. Ann. **52**. p. 209—237 (1894).

der fand, dass von einzelnen Gasen weder ein Emissionsspectrum noch ein Absorptionsspectrum zu erhalten sei, während bei andern, wo eine Absorption vorhanden ist, auch Emission nachweisbar ist. Dass dasselbe Verhältniss auch für die sichtbaren Strahlen gilt, bemerkt schon Stewart[1]), der findet, farbiges Glas strahle erhitzt stärker, als farbloses; ferner führt er den Versuch an, dass dunkle Muster auf weissen Porzellanplatten bei höherer Temperatur heller scheinen, als der Grund. Denselben Versuch hat später Braun[2]) wiederholt. Le Chatelier[3]) findet, das gelbliche Zinkoxyd strahle bläuliches Licht aus, also das, was es am meisten absorbirt. Auch Kirchhoff[4]) giebt eine hübsche Versuchsanordnung: in einem Platinring stellt er eine Perle aus phosphorsaurem Natron her; in der Bunsenschen Flamme bleibt die Perle ganz durchsichtig, leuchtet aber auch nicht, während der undurchsichtige Platindraht stark emittirt.

Auch die schon längst bekannte Erscheinung, dass polirte Metalle wenig Wärme emittiren, können wir anführen: da sie viel reflectiren, können sie nur wenig absorbiren und entsprechend emittiren. — Es liessen sich noch eine ganze Reihe ähnlicher wohlbekannter Thatsachen nennen, die aber alle zum eigentlichen Beweise des Kirchhoffschen Gesetzes, das nicht qualitativer, sondern quantitativer Natur ist, nur einen geringen Beitrag liefern.

28. Schon Kirchhoff[4]) hat eine andere Erscheinung zur Stütze seines Satzes herangezogen. Er sagt, wenn man einen Körper, z. B. Platindraht, erhitze, so sende er anfangs nur unsichtbare Wärmestrahlen aus; bei gesteigerter Temperatur kommen allmählich immer kürzere Wellenlängen zum Vorschein, während die Intensität der Strahlen grösserer Wellenlänge wächst. Daraus ergebe sich, dass die Emissionsfunction J für eine bestimmte Wellenlänge unterhalb einer bestimmten Temperatur Null sei, dann mit der Temperatur wachse; es folge weiter, dass alle Körper bei derselben Temperatur anfangen rothe, gelbe u. s. w. Strahlen auszusenden[5]), dass aber die Intensität der Strahlen sehr verschieden sein könne, da sie proportional ist dem Absorptionsvermögen des Körpers für diese Wellenlänge.

Dass der Satz in dieser Form nicht ganz richtig ist, hat zuerst Planck[6]) ausgesprochen; die neuesten Resultate über die Strahlungsgleichung des schwarzen Körpers zeigen, dass für keine Temperatur und keine endliche Wellenlänge das Emissionsvermögen Null wird. Für eine bestimmte Wellenlänge giebt es also keine Temperatur, bei welcher e sprungweise von Null verschieden wird.

---

1) B. Stewart, On the light radiated by heated bodies. Proc. Roy. Soc. **10**. p. 385—393 (1860).

2) F. Braun, Ein Versuch über Lichtemission glühender Körper. Göttinger Nachr. 1887 p. 465—467, auch Wied. Ann. **33**. p. 413—415 (1888).

3) Le Chatelier, J. de Phys. (3) **1**. p. 185—205 (1892).

4) G. Kirchhoff, Pogg. Ann. **109**. p. 293 (1860).

5) Diesen Schluss zieht auch B. Stewart, Edinb. Trans. **22**. p. 1—20 (1858).

6) M. Planck in den Anmerkungen in Ostwalds Classiker Nr. 100.

Practisch ändert das aber nach meiner Meinung an der Gültigkeit des Draperschen Gesetzes nichts; wir sehen Licht eines schwarzen Körpers erst, wenn seine Intensität einen gewissen Schwellenwerth erreicht hat, also von einer durch das Auge des Beobachters und anderen Bedingungen gegebenen Temperatur an, und erst von dieser Temperatur an können auch nicht-schwarze Körper sichtbar werden. Dasselbe gilt für andere Beobachtungsmittel, Bolometer, photographische Platte u. s. w. Für die Wahrnehmung liegen also die Verhältnisse so, als ob der schwarze Körper bei steigender Temperatur allmählich kürzere Wellenlängen zu emittiren beginne. Dass für die übrigen Körper kleine Unterschiede durch die Grösse des Absorptionsvermögens herbeigeführt werden, hat schon Kirchhoff hervorgehoben. Mir scheint somit, dass man das Drapersche Gesetz mit demselben Recht als gültig oder ungültig bezeichnen kann, wie etwa das Boylesche Gesetz. Praktisch schwankt die Temperatur, bei der das Glühen beginnt, für die verschiedensten Körper auch um weniger als 100°.

Uebrigens halte ich es für ziemlich gleichgültig, ob man das Gesetz als richtig oder unrichtig bezeichnet, und ich sehe nicht ein, warum Lummer[1]) mit solchem Eifer die Ungültigkeit desselben verficht.

29. Der Satz ist zuerst von Draper[2]) gefunden worden und wird daher das Drapersche Gesetz genannt. Freilich hat Draper das Gesetz nicht so bestimmt ausgesprochen, wie man gewöhnlich annimmt. Seine Versuche sind folgende: er erhitzt einen ausgespannten Platinstreif durch einen Strom und bestimmt die Temperatur aus der Länge des Streifs. Bei 977° F fängt der Draht an sichtbar zu werden. Dann bringt er in einen Gewehrlauf Stücke verschiedener Substanzen: Platin, Kalk, Marmor, Flussspath, Messing, Antimon, Kohle, Blei, und erhitzt den Lauf. Dabei zeigt sich, dass alle Substanzen bei derselben Temperatur, wie der Gewehrlauf selbst, anfangen sichtbare Strahlen auszusenden. — Eine Kritik dieses Versuches, die ihn als ganz verkehrt erscheinen lässt, werden wir sehr bald zu besprechen haben. — Dann kehrt Draper zu dem Platinstreif zurück, dessen Licht bei verschiedenen Temperaturen er nun spectral zerlegt beobachtet. Bei 1095° F wird er zuerst sichtbar, „the colours were red and greenish-gray". Bei 1210° „the spectrum extended from the position of the fixed line B in the red almost as far as the line F in the green; the colours present being red, orange and a tint which may be designated as gray. There was nothing answering to yellow. — The gray rays emitted by platinum just beginning to shine, appear to be more intense than the red; at all events the wires in the field of the telescope are more distinctly seen upon them than upon the other colours. I give them the designation of gray, for they appear to approach that tint more closely than any

1) O. Lummer, siehe Rapport du Congrès internat. Paris 1900, Vol. 2 p. 56, und: Ueber die Gültigkeit des Draperschen Gesetzes. Arch. d. Math. u. Phys. (3) **1**. p. 77—90 (1901).

2) J. W. Draper, On the production of light by heat. Amer. J. (2) **4**. p. 388—402 (1847), auch Phil. Mag. (3) **30**. p. 345—360 (1847).

other; and yet it is to be remarked that they are occupying the position of the yellow and green regions. — The idea, that as the temperature of a body rises it begins to emit rays of increasing refrangibility, has obviously to be taken with a certain restriction. Instead of first the red, then the orange, then the yellow, e. t. c. rays, in succession make their appearance, in which case the spectrum should regularly increase in length as the temperature rises, we here find, at the very first moment it is visible to the eye, it yields a spectrum reaching from the fixed line B to nearly F. — It is to be remarked, that while the more refrangible end undergoes a great expansion, the other extremity exhibits a corresponding though a less change.“ Aber trotz dieser Versuche sagt er am Schluss: „I conclude, that, as the temperature of an incandescent body rises, it emits rays of light of an increasing refrangibility; and that the apparent departure from this law, discovered by an accurate prismatic analysis, is due to the special action of the eye in performing the function of vision.“

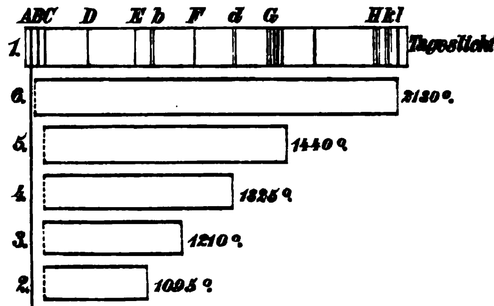


Fig. 7.

Dieses Resultat wird durch nebenstehende Fig. 7 illustrirt. Wie man sieht, hat Draper sein Gesetz gar nicht eigentlich experimentell gefunden, sondern nur ziemlich kühn vermuthet. Dass auch seine Temperaturangaben recht falsch sein werden, lässt sich vermuthen; so berechnet Gray[1]) nach neueren Angaben für den Ausdehnungscoeficienten des Platins, dass statt 525°C., wo das unzerlegte Licht zuerst sichtbar wurde, 490° zu setzen sei. Aber diese Zahlen haben sehr wenig Bedeutung, sie sind individuell verschieden, auch natürlich in hohem Grade von der Lichtstärke des benutzten Spectroscops abhängig.[2])

30. De la Provostaye und Desains[3]) hatten ihre Untersuchungen über strahlende Wärme damit abgeschlossen, dass sie bei hoher Temperatur die Emission verschiedener Substanzen vergleichen wollten. Sie überzogen dazu einen Platinstreif auf der einen Seite mit Bleiborat und erhitzten ihn durch einen galvanischen Strom; der Streif steht zwischen zwei Thermosäulen so, dass beide den gleichen Ausschlag geben, wenn auf beiden Seiten Platin strahlt. Dann erhielten sie sehr verschiedene Ausschläge, wenn die eine Seite mit

1) P. L. Gray, The minimum temperature of visibility. Phil. Mag. (5) **37**. p. 549—557 (1894).

2) Uebrigens hat schon viel früher A. Wedgwood (Phil. Trans. 1792, I. p. 28—47, 272—282) bemerkt: so verschiedenartige Körper, wie Gold und Thon, beginnen bei derselben Temperatur zu leuchten, also wohl alle Körper.

3) F. de la Provostaye et P. Desains, Détermination des pouvoirs émissifs à de hautes températures. C. R. **38**. p. 440—443 (1854). Note sur la détermination des pouvoirs émissifs des corps pour la lumière. C. R. **38**. p. 977—978 (1854).

verschiedenen Substanzen überzogen war, und auch verschiedene Verhältnisse der Ausschläge, wenn die Temperatur geändert wurde. Auf beiden Seiten eingeschaltete Gasplatten zeigten, dass auch die Qualität der Strahlen verschieden sei, indem sie verschiedene Bruchtheile durchliessen. Dann erhitzten sie höher, so dass die sichtbare Strahlung mit dem Photometer verglichen werden konnte. Um sicher die gleiche Temperatur zu haben, verfuhren sie so, dass sie die eine Hälfte des Platins auf der Vorderseite, die andere Hälfte auf der Rückseite mit der betreffenden Substanz bekleideten; wenn nun auch durch grössere oder geringere Emission der Substanz der Streif mehr oder weniger gekühlt wurde, so waren doch für beide Hälften die Verhältnisse identisch. Auch hier erwiesen sich die bei gleicher Temperatur von verschiedenen Körpern ausgestrahlten Lichtmengen sehr verschieden.

E. Becquerel[1]) erhitzt in einem Ofen ein Luftthermometer, eine Thermosäule und verschiedene feste Körper; er beobachtet die zusammengehörigen Werthe der Temperatur, des Thermostroms und der Intensität des von der Thermosäule ausgestrahlten rothen Lichtes, um dadurch eine Beziehung zwischen dieser Intensität und der Temperatur, resp. dem Thermostrom zu erhalten, die ihm gestatten soll, für andere Lichtquellen die Temperatur zu ermitteln. Dabei findet er, dass die Intensität des von verschiedenen Körpern bei derselben Temperatur ausgestrahlten Lichtes sehr verschieden sein könne, dass aber alle undurchsichtigen Körper, wie Platin, Kalk, Magnesia nahezu gleich stark strahlen bei allen Temperaturen bis zum Schmelzpunkt von Platin.

Gegen diese Resultate erheben sich de la Provostaye[2]), und später auch Desains[3]), da sie den ihrigen widersprechen, und sie erkennen auch die Fehlerquelle: wenn man undurchsichtige Körper, die also Licht nur absorbiren oder reflectiren, nichts hindurchlassen, in einer geschlossenen Hülle erhitzt, so beobachtet man nicht nur das von den Körpern emittirte, sondern auch das von der Hülle kommende an ihnen reflectirte Licht. Da nun die reflectirte Menge complementär zur absorbirten ist, also auch zur emittirten, so müssen alle undurchsichtigen Körper gleich hell erscheinen, da die, welche weniger emittiren, genau entsprechend mehr reflectiren, so dass beide Theile sich immer zur Strahlung der geschlossenen Hülle (d. h. eines schwarzen Körpers nach Kirchhoff), ergänzen[4]). Ganz derselbe Vorwurf trifft nun auch

1) E. Becquerel, Recherches sur la détermination des hautes températures au moyen de l'intensité de la lumière émise par les corps incandescents. C. R. **55**. p. 826—829 (1862). Ann. chim et phys. (3) **68**. p. 49—143 (1863).

2) F. de la Provostaye, Le corps divers portés à l'incandescence sont-ils également lumineux à même température? C. R. **57**. p. 637—639 (1863), auch Ann. chim. et phys. (3) **69**. p. 492—498 (1863).

3) P. Desains, Recherches sur l'émission des radiation lumineuses à la température rouge. C. R. **61**. p. 21—27 (1865). Siehe noch E. Becquerel, C. R. **57**. p. 681—682 (1863); Ann. chim. et phys. (4) **1**. p. 120—126 (1864); de la Provostaye, C. R. **57**. p. 1022—1025 (1863); Ann. chim. et phys. (4) **1**. p. 116—120 (1864).

4) Dieselbe Erfahrung hat später Ch. E. St. John gemacht, als er die Emission eines im Ofen erhitzten Auer-Strumpfes messen wollte: Ueber die Vergleichung des Lichtemissions-

die Versuche von Draper in dem Gewehrlauf, so dass man sagen muss, ein experimenteller Beweis für das Drapersche Gesetz existirt überhaupt nicht. Dass es trotzdem in gewissem Sinne[1]) richtig ist, ergiebt sich vielmehr ausschliesslich aus dem Kirchhoffschen Satze, wenn man noch die wohl berechtigte Hypothese hinzunimmt, dass es keinen festen Körper giebt, für welchen das Absorptionsvermögen für irgend eine Wellenlänge genau gleich Null sei.

31. Das Drapersche Gesetz hat lange Zeit keine weitere Untersuchung gefunden, bis H. F. Weber[2]) bei Gelegenheit der Messung des Nutzeffectes von Glühlampen darauf stiess. Er findet, dass, wenn der Kohlefaden anfängt sichtbar zu werden, das Licht keine bestimmte Farbe habe, sondern „gespenstergrau oder düsternebelgrau“ erscheine, und im Spectrum genau an der Stelle liege, wo bei gesteigerter Intensität sich das Helligkeitsmaximum befindet, im Gelb und Gelbgrün. Wird die Stromstärke gesteigert, so wird das Licht gelblichgrau, dann kommt ein röthlicher Ton hinzu, der immer ausgesprochener hellroth wird, um dann durch Orange und Gelb sich schliesslich in Weiss zu verwandeln. Im Spectrum sieht man dabei, wie der anfangs graue Streifen im Gelb und Gelbgrün sich nach beiden Seiten allmählich ausbreitet.

Weber beschreibt diese Resultate, als ob sie etwas von den Draperschen Verschiedenes enthielten, während sie vollkommen damit übereinstimmen, wenn man sich an die Draperschen Worte und Zeichnung hält. Nur war Draper in so fern weiter als Weber, als er die Erscheinung einem physiologischen Einfluss des Auges zuschrieb, während Weber meint, die Strahlung mittlerer Wellenlänge werde darum dem Auge am frühesten sichtbar, „weil sie auch schon bei der Temperatur der beginnenden Graugluth die maximale Energie besitzt, infolge dessen ihre lebendige Kraft am frühesten jenen Schwellenwerth übersteigt', welcher vorhanden sein muss, um eine Lichtempfindung zu veranlassen.“

Weber macht noch weitere Versuche mit verschiedenen Metallen, die durch einen untergesetzten Brenner erhitzt werden und deren Temperatur durch ein Thermoelement bestimmt wird. Die Erscheinungen sind im Wesentlichen die gleichen, aber Eisen wird schon bei 390^0, Platin bei 390^0, Gold bei 417^0 sichtbar.

32. Diese Arbeit von Weber hat nun eine ganze Reihe anderer hervorgerufen und somit zur Klärung der Frage beigetragen. Stenger[3]) sagt, dass er genau dieselben Beobachtungen wie Weber gemacht, aber andere Schlüsse gezogen habe. Im prismatischen Spectrum liege bekanntlich das Maximum nicht im Gelb-grün, wie Weber annehme, sondern im Ultraroth.

---

vermögens der Körper bei hohen Temperaturen und über den Auerschen Brenner. Wiedem. Ann. 56. p. 433—450 (1895).

1) Vergl. § 28.

2) H. F. Weber, Die Entwickelung der Lichtemission glühender fester Körper. Berl. Ber. 1887, p. 491—504, auch Wied. Ann. 32. p. 256—270 (1887).

3) F. Stenger, Zur Lichtemission glühender fester Körper. Wied. Ann. 32. p. 271—275 (1887).

Die Erscheinung sei nur eine Wirkung des Auges, wie sich leicht durch einige Versuche nachweisen lasse: wenn man die Temperatur eines glühenden Bleches so wähle, dass in einem lichtschwachen Spectroscop nur noch Gelbgrün sichtbar sei, so erhalte man mit einem stärkeren Apparat sofort wieder auch Roth; wenn man das Sonnenlicht durch zwei eingeschaltete Nicolsche Prismen abschwäche, so bleibe zuletzt auch nur der Streif im Gelbgrün übrig. Man könne also über die Energievertheilung im Spectrum mit dem Auge überhaupt nicht urtheilen, sondern nur mit dem Bolometer.

Noch eingehender wird in demselben Sinne die Frage von Ebert[1]) behandelt. Er misst die Energie, die bei verschiedenen Wellenlängen zur Erregung der Lichtempfindung nöthig ist, nach einer Methode, die freilich höchst ungenau ist, aber für den vorliegenden Zweck doch genügt: das Bild einer Argandlampe wird auf den Spalt eines Spectroscopes mittelst einer Linse projicirt, zwischen Lampe und Linse aber eine verschiebbare Blende eingeschaltet, durch deren Stellung die Intensität des Bildes in messbarer Weise verändert werden kann. Von zwei verschiedenen Beobachtern wird sie so eingestellt, dass in verschiedenen Theilen des Spectrums das Licht grade verschwindet oder grade erscheint. Um sich von der zufälligen und unbekannten Energievertheilung der Gasflamme zu befreien, benutzt Ebert einen spectralen Intensitätsvergleich von Meyer zwischen einer Gaslampe und einer Bogenlampe, und endlich die bolometrische Energiemessung im Spectrum der Bogenlampe von Langley. Auf diesem Umwege gelangt er zu einer freilich nur angenäherten Kenntniss der Energievertheilung in dem von ihm benutzten Spectrum, und dann aus den Einstellungen der Blende für die verschiedenen Farben zur Kenntniss der relativen Energiemengen, welche nöthig sind, die Farben grade sichtbar zu machen. Das Reciproke dieser Zahlen kann man die Empfindlichkeit des Auges für diese Farben nennen.

Bezeichnet man die Empfindlichkeit für die günstigste Wellenlänge mit 1, so finden die beiden Beobachter die in folgender Tabelle gegebenen Resultate:

Wellenlänge	675 $\mu\mu$	590 $\mu\mu$	530 $\mu\mu$	500 $\mu\mu$	470 $\mu\mu$
Empfindlichkeit	0,04	0,07	1	0,77	0,33
	0,03	0,06	1	0,50	0.25

Aus diesen Zahlen[2]) ergiebt sich nun aufs deutlichste, dass wir in einem lichtschwachen Spectrum zuerst das Gelbgrün zu sehen bekommen, dass dazu allmählich Farben von kürzerer und längerer Wellenlänge kommen, wobei aber im prismatischen Spectrum die Ausdehnung nach kürzeren Wellenlängen rascher

1) H. Ebert, Ueber den Einfluss der Schwellenwerthe der Lichtempfindung auf den Charakter der Spectra. Wied. Ann. **33**. p. 136—155 (1888).

2) Aehnliche Bestimmungen sind auch sonst wiederholt ausgeführt worden, z. B. S. Lamansky, Ueber die Grenzen der Empfindlichkeit des Auges für Spectralfarben, Pogg. Ann. **143**. p. 633—643 (1871); S. P. Langley, Energy and vision, Amer. J. (3) **36**. p. 359—379 (1888), auch Phil. Mag. (5) **27**. p. 1—23 (1889) und Ann. chim. et phys. (6) **17**. p. 62—93 (1889); W. de W. Abney, On the limit of visibility of the different rays of the spectrum. Preliminary note. Proc. Roy. Soc. **49**. p. 509—518 (1891).

vor sich geht, als nach längeren. Es wäre heute nicht schwer, für verschiedene Temperaturen eines Platindrahtes die Energievertheilung in seinem Spectrum anzugeben, und danach genauer die Empfindlichkeit des Auges, oder die zur Wahrnehmung einer Farbe erforderliche Energie zu bestimmen. Die Durchmessung desselben Spectrums mit Bolometer und Auge wäre gewiss eine dankenswerthe Arbeit.

Jedenfalls aber genügen die Zahlen von Ebert, um die Beobachtungen von Draper, Weber und Stenger vollständig aufzuklären.

Auch Knies[1]) sagt, die beobachteten Differenzen gegen das Drapersche Gesetz seien rein physiologischer Natur.

33. Es sind noch einige Versuche auf diesem Gebiete zu erwähnen: Emden[2]) bestimmt für verschiedene Körper die Temperatur, bei welcher das erste Glühen sichtbar wird; er giebt für Neusilber 403°, Platin unrein 404°, Eisen 405°, Palladium 408°, Platin rein 408°, Silber 415°, Kupfer 415°, Gold 423°. Violle[3]) findet, dass eine gusseiserne Platte bei 350° ohne bestimmte Farbe sichtbar werde. Gray[4]) benuzt einen Platinstreif; derselbe wird morgens bei einer höheren Temperatur gesehen als Abends, und von verschiedenen Personen bei verschiedenen Temperaturen, welche zwischen 373° und 460° liegen. Das Licht erscheint neblig weiss, des Morgens aber, wo die Temperatur höher sein muss, röthlich. Nach Kennelly und Fessenden[5]) wird Kupferdrath bei 493° sichtbar. Petinelli[6]) erhitzt Gusseisen, und findet, dass eine grössere Fläche bei niedrigerer Temperatur gesehen wird, als eine kleinere. Für gut strahlende Körper, wie Russ, Metalloxyde, Gusseisen ist die erforderliche Temperatur 404°, für Glas 460°. Noble[7]) theilt mit, Rayleigh habe das erste Licht grünlich-grau gesehen, nicht röthlich. Andere Beobachter nennen es bei der niedrigsten Temperatur grau-weiss, dann gelb, dann orange. Nach Porter[8]) bezeichnen verschiedene Beobachter das erste Licht als gelblich, weiss oder röthlich, dann wird es allmählich röthlicher, dann orange. Auch Lummer findet schon bei 360° farbloses Licht.[9]) Simon[10]) setzt eine Flamme vor den Spectralapparat, spannt zwischen Flamme und Spalt einen Draht aus,

1) M. Knies, Ueber die Weberschen Versuche, betr. das Emissionsvermögen bei beginnendem Glühen. Tagebl. d. deutsch. Naturf.-Versammlung **62**. p. 217—218 (1889).

2) R. Emden, Ueber den Beginn der Lichtemission glühender Metalle. Wied. Ann. **36**. p. 214—215 (1889).

3) J. Violle, Sur le rayonnement des corps incandescents. J. de phys. (3) **1**. p. 298—301 (1892).

4) P. L. Gray, The minimum temperature of visibility. Phil. Mag. (5) **37**. p. 549—557 (1894).

5) A. E. Kennelly and R. A. Fessenden, Some measurements of the temperature variation in the electrical resistance of a sample of copper. Phys. Rev. 1. p. 260—273 (1894).

6) P. Petinelli, Sulla temperatura minima di luminosità. Rendic. acc. Lincei (5) **4**, 1 p. 107—111 (1895), auch Nuovo Cim. (4) 1. p. 183—186 (1895).

7) A. Noble, First visible colour of incandescent iron. Nat. **45**. p. 484—485 (1892).

8) T. C. Porter, First visible colour of incandescent iron. Nat. **45**. p. 558—559 (1892).

9) O. Lummer, Zs. f. Instrkde. **19**. p. 216 (1899).

10) P. Simon, Expérience de cours. J. de phys. (2) **7**. p. 79—80 (1888).

welchen er durch einen Strom allmählich erhitzt. Dann ist zuerst eine dunkle Linie durch das Spectrum sichtbar, die beim Erhitzen zuerst im Roth verschwinde, dann im Gelb, im Grün u. s. w., um in derselben Reihenfolge als helle Linie zu erscheinen.

34. Weber hatte bei seinen Beobachtungen hervorgehoben, dass so lange noch keine bestimmte Farbe zu erkennen ist, das Licht einen eigenthümlich zitternden, schwankenden Eindruck mache; dasselbe wird von anderen angegeben. Violle[1]) meint, die Empfindung des Lichtes komme schon bei geringeren Intensitäten, als die Empfindung der Farbe[2]). Die Erscheinung ist am ausführlichsten von Lummer[3]) behandelt und, wie mir scheint, genügend erklärt worden. Er geht von der Hypothese von Knies aus, dass die Stäbchen der Retina für Licht ohne Farbe empfindlich sind, die Zapfen für die Farbe, dass aber erstere empfindlicher seien als letztere. Bei Beginn der Emission werden daher nur die Stäbchen gereizt; da diese aber im gelben Fleck des Auges, mit dem wir beim Fixiren eines Gegenstandes sehen, fehlen, so verschwindet das erste Licht, sobald wir die Lichtquelle fixiren, wird sichtbar, wenn wir das Auge bewegen, und so kommt der unruhige Eindruck zu Stande. Lummer hat diese Erklärung auch durch einige Versuche gestützt. Er findet übrigens, dass schon bei 420° ein schwarzer Hohlraum unsichtbar werde.

35. Eine weitere qualitative Bestätigung seines Satzes findet Kirchhoff bei Berücksichtigung des Polarisationszustandes des emittirten und absorbirten Lichtes. Bei undurchsichtigen Körpern wird das auffallende Licht theils absorbirt, theils reflectirt. Nennen wir das einfallende Licht 1, den absorbirten Bruchtheil A, den reflectirten R, so ist für jede Wellenlänge $1 = R + A$, also $A = 1 - R$, und das Kirchhoffsche Gesetz lässt sich in diesem Falle schreiben: $\frac{E}{1 - R} = e$, welche Gleichung für jede Wellenlänge und jede Polarisationsebene erfüllt sein muss. Nun wissen wir, dass das reflectirte Licht theilweise polarisirt ist, und können daraus den Schluss ziehen, dass das unter demselben Winkel emittirte Licht in genau gleichem Grade polarisirt sein muss. Dass das wirklich der Fall ist, haben de la Provostaye und Desains[4]), Magnus[5]) und Andere nachgewiesen.

1) J. Violle, J. de phys. (3) 1. p. 298—301 (1892).

2) W. v. Bezold hat schon viel früher gefunden, dass bei starker Abschwächung eines Spectrums schliesslich ein Bild ohne Farbeneindruck übrig bleibt: Pogg. Ann. **150**. p. 283 (1873). Derselbe beschreibt einen einfachen Versuch zum Nachweis des Draperschen Gesetzes: Wied. Ann. **21**. p. 175—178 (1884).

3) O. Lummer, Ueber Graugluth und Rothgluth. Wied. Ann. **62**. p. 13—29 (1897).

4) F. de la Provostaye et P. Desains, C. R. **29**. p. 757—758 (1899); Ann. chim. et phys. (3) **28**. p. 252—255 (1849); C. R. **32**. p. 86—90 (1851); Ann. chim. et phys. (3) **32**. p. 112—127 (1851).

5) G. Magnus, Ueber die Polarisation der ausgestrahlten Wärme und ihren Durchgang durch parallele Platten, Berl. Ber. 1866, p. 62—73; auch Pogg. Ann. **127**. p. 600—613 (1866); Ueber die Polarisation der Wärme von 100° C, und über die Bewegung bei der Wärmeleitung, Berl. Ber. 1868. p. 158—168, 249—252; auch Pogg. Ann. **134**. p. 45—64 (1868).

Einen weiteren Beweis hat Kirchhoff[1]) geliefert: er sagt, eine parallel zur Axe geschliffene Turmalinplatte absorbirte mehr von Strahlen, deren Polarisationsebene parallel der Axe steht. Falls diese Eigenschaft auch bei höherer Temperatur erhalten bleibt, muss daher eine Turmalinplatte senkrecht zu ihrer Oberfläche Strahlen emittiren, die theilweise polarisirt sind in der durch die Axe gelegten Ebene. Das bestätigt der Versuch: „Die benutzten Turmalinplatten ertrugen, in die Flamme der Bunsenschen Lampe gebracht, lange Zeit eine mässige Glühhitze, ohne eine bleibende Veränderung zu erleiden. Die Eigenschaft, hindurchgehendes Licht zu polarisiren, kam ihnen auch in der Glühhitze zu, wenngleich in erheblich geringerem Grade, als bei niederer Temperatur. Es zeigte sich dieses, indem man durch ein doppeltbrechendes Prisma durch die Turmalinplatte hindurch nach einem Platindrahte sah, der in derselben Flamme glühte. Die beiden Bilder des Platindrathes hatten eine ungleiche Helligkeit, doch war ihr Unterschied viel geringer, als wenn die Turmalinplatte ausserhalb der Flamme sich befand. Es wurde dem doppeltbrechenden Prisma die Stellung gegeben, bei der der Unterschied der Lichtstärke der beiden Bilder des Platindrahtes ein Maximum war; gesetzt, es wäre das hellere Bild das obere gewesen; es wurden dann nach Entfernung des Platindrahtes die beiden Bilder der Turmalinplatte mit einander verglichen. Es war das obere Bild, nicht auffallend, aber unzweifelhaft, dunkler als das untere; die beiden Bilder erschienen grade, wie zwei gleiche glühende Körper erschienen wären, von denen der obere eine niedrigere Temperatur als der untere besessen hätte."

Ganz denselben Versuch hat fast gleichzeitig auch Stewart[2]) mit demselben Erfolge ausgeführt.

Hier sind weiter die Beobachtungen des Zeemanschen Phänomens bei Absorption anzuführen: wir finden, dass die Emission eines Dampfes sich im Magnetfeld ändert, so dass statt einer Wellenlänge unpolarisirten Lichtes zwei oder mehr mit linear oder circular polarisirtem Lichte entstehen. Aus dem Kirchhoffschen Gesetze folgt ohne weiteres, dass derselbe Dampf im Magnetfeld dieselben polarisirten Schwingungen absorbiren muss. Darauf hat zuerst wohl König[3]) hingewiesen, und der Schluss ist durch zahlreiche Beobachtungen bestätigt; das nähere Eingehen darauf sei für das Kapitel über den Zeeman-Effect aufgespart.

36. Der Satz war von Kirchhoff aufgestellt, um dadurch die Fraunhoferschen Linien, oder genauer gesagt, um die Erscheinung zu erklären, dass ein Dampf grade die Wellenlängen absorbirt, welche er selbst emittirt. Diese Erscheinung giebt denn auch einen erheblich feineren Prüfstein für die

1) G. Kirchhoff, Pogg. Ann. **109**. p. 299 (1860).

2) B. Stewart, On the nature of the light emitted by heated tourmaline. Proc. Roy. Soc. **10**. p. 503—505 (1860), auch Phil. Mag. (4) **21**. p. 391—393 (1861).

3) W. König, Beobachtung des Zeemanschen Phänomens. Wiedem. Ann. **62**. p. 240—248 (1897).

Richtigkeit des Gesetzes ab, als die bisher besprochenen, aber auch nur einen qualitativen, keinen quantitativen, da bisher wenigstens noch nie das Emissionsvermögen und Absorptionsvermögen für eine bestimmte Linie genügend gemessen worden ist.

Kirchhoff[1]) bemerkt, nach allen bekannten Thatsachen müsse man erwarten, dass die Energiecurve eines schwarzen Körpers einen continuirlichen Verlauf habe, d. h. dass die Energie sich mit der Wellenlänge langsam ändere, so dass sie durchweg für benachbarte Wellenlängen ähnliche Grösse habe. Wenn wir daher finden, dass das Emissionsspectrum eines Dampfes discontinuirlich sei, nur für einzelne scharf begrenzte Theile eine messbare Intensität besitze, so folge aus dem Gesetz, dass auch das Absorptionsvermögen sich sprungweise ändern müsse und nur für die emittirten Wellenlängen einen erheblicheren Werth haben könne. Daraus folgt dann, dass ein Dampf grade die Wellenlängen stark absorbirt, welche er bei derselben Temperatur emittirt.

Dieser Satz darf nicht, wie es mitunter geschieht, umgekehrt werden, ein Körper emittirt nicht alle Wellenlängen, welche er absorbirt; das sieht man sofort, wenn man Körper von niedriger Temperatur nimmt, die wohl absorbiren, aber nicht emittiren; das Emissionsvermögen ist zwar immer dem Absorptionsvermögen proportional, aber auch dem Emissionsvermögen des schwarzen Körpers, muss also trotz beliebig grossen Absorptionsvermögens so klein bleiben, so lange der schwarze Körper die betreffende Wellenlänge nicht in endlichem Maasse emittirt.

Das Kirchhoffsche Gesetz gilt für alle Körper, für feste ebenso, wie für flüssige und gasförmige, natürlich immer unter der Beschränkung, unter welcher es ausgesprochen ist, nämlich unter der Voraussetzung, dass die Emission ausschliesslich auf Kosten von Wärme geschehe und entsprechend die absorbirte Strahlung nur in Wärme verwandelt werde. Da nun, wie wir in einem späteren Kapitel ausführlich erörtern werden, bei leuchtenden Dämpfen die Erfüllung dieser Bedingung nicht sicher ist, man in neuerer Zeit sogar immer mehr dazu neigt, sie als selten erfüllt zu betrachten, so wird man die Prüfung des Gesetzes an Dämpfen als zweifelhaft ansehen müssen, aber erwarten können, dass es bei glühenden festen Körpern, wo wir nach allgemeiner Annahme eine reine Wärmeemission haben, erfüllt sei.

37. Wir wollen uns trotzdem zuerst mit den Dämpfen beschäftigen, weil hier das Gesetz zuerst von Kirchhoff selbst angewendet ist, und weil wir in der That in zahllosen Fällen eine qualitative Bestätigung finden. Wir denken uns also vor einem glühenden Körper, der ein continuirliches Spectrum liefert, einen glühenden Dampf und zerlegen das durchgegangene Licht zu einem Spectrum; dann wird der Dampf Theile des durchgehenden Lichtes absorbiren, aber gleichzeitig dieselben Wellenlängen emittiren. Die Bedingung dafür, dass die Linien dunkel auf hellerem Grunde erscheinen, ist schon von

1) G. Kirchhoff, Pogg. Ann. **109**. p. 292 (1860).

Kirchhoff[1]) ausgesprochen worden: der feste Körper muss sich auf höherer Temperatur befinden, als der Dampf, auf um so höherer, je weiter er von einem schwarzen Körper in Bezug auf seine Emission entfernt ist. Nehmen wir nämlich an, der feste Körper sei ein schwarzer von der Temperatur t des Dampfes, so wird er von einer der in Frage kommenden Wellenlängen e emittiren. Der Dampf absorbirt davon Ae, er emittirt E = Ae, also grade so viel, als er absorbirt, Verlust und Gewinn compensiren sich, die Linie erscheint weder hell noch dunkel. Ist aber der schwarze Körper heisser, so emittirt er mehr von der betreffenden Wellenlänge, e′, wo $e' > e$. Der Dampf absorbirt nun Ae′, emittirt Ae, also die Absorption überwiegt, wir erhalten eine dunkle Linie. Wäre umgekehrt der schwarze Körper kühler, so würde die Emission des Dampfes überwiegen, und wir würden eine helle Linie sehen. Ist endlich der feste Körper nicht schwarz, so emittirt er weniger, als der schwarze von gleicher Temperatur, verhält sich also wie ein kühlerer schwarzer Körper, und seine Temperatur muss höher getrieben werden, damit eine Absorptionslinie sichtbar wird. Man kann daher die Bedingung für die „Umkehrung" einer Linie genauer so aussprechen, dass man sagt, für den Körper, dessen Strahlung absorbirt wird, muss E grösser sein, als für den Dampf $\frac{E}{A}$.

Ein schöner Versuch, welchen mir vor etwa 20 Jahren Kirchhoff mittheilte, lässt dies leicht qualitativ bestätigen: lässt man Sonnenlicht durch eine Lithiumflamme gehen, so kann man im Spectrum die Lithiumlinie dunkel, gar nicht oder hell sehen, je nachdem man die Intensität des Sonnenlichtes durch vorgehaltene Mattglasplatten weniger oder mehr abschwächt.

38. Kirchhoff war also im Recht, wenn er eine Bestätigung seines Satzes in dem Umstande erblickte, dass er eine grosse Anzahl von Linien der Elemente im Sonnenspectrum als dunkle Linien vorfand, und seit seiner Zeit ist die Zahl der dadurch erklärten Fraunhoferschen Linien noch ungemein gewachsen. Aber das Gesetz scheint zu verlangen, dass alle Linien eines Elementes umgekehrt werden, und das ist nun keineswegs der Fall. Man braucht nur eine der Listen, wie sie z. B. Hasselberg für verschiedene Elemente aufgestellt hat[2]), anzusehen, um sich zu überzeugen, dass selbst von den stärkeren Linien eines in der Sonne zweifellos vorhandenen Elementes manche unter den Fraunhoferschen Linien fehlen, während schwächere vorhanden sind. Eine Erklärung dafür ist freilich in unserer Unkenntniss der irdischen Spectra leicht zu finden: wir wissen, dass sich die Spectra mit der Temperatur und anderen Bedingungen zum Theil ganz ausserordentlich stark ändern, so dass vielfach z. B. das Bogenspectrum eines Elementes mit seinem Funkenspectrum sehr wenig Aehnlichkeit hat. Wir können also immer sagen, die in der Sonne fehlenden Linien gehören zu einer anderen Temperatur oder

1) Kirchhoff, Pogg. Ann. **109**. p. 294 (1860).

2) Siehe z. B. Cobalt und Nickel, Kongl. Svenska Vet. Ak. Handl. **28**. No. 6 (1896) p. 42 oder Vanadium, ibid. **32**. No. 2 (1899) p. 37.

sonstigen anderen Bedingungen, als sie in der Sonne vorhanden sind, es sind Linien, welche von der Sonnenhülle auch nicht emittirt werden würden. Dann aber müssen wir erwarten, dass wenigstens die Linien, welche wir unter Umständen, — in der Chromosphäre und in den Protuberanzen, — hell zu sehen bekommen, sich unter den dunklen Linien befinden. Aber auch das ist nicht der Fall: die Heliumlinie sehen wir in strahlender Intensität in Emission, aber unter den Fraunhoferschen Linien ist sie gewöhnlich nicht sichtbar, wenn auch vielleicht einige Male Spuren von ihr wahrgenommen sind.[1])

Wenn ein Dampf ausserordentlich schwach absorbirt und in sehr dünner Schicht vorhanden ist, so könnte seine Absorption unbemerkbar schwach bleiben; da aber dann die Emission entsprechend schwach sein muss, so kann man offenbar bei der Heliumlinie diese Erklärung nicht verwenden. Es liesse sich ferner annehmen, dass ein Dampf so tief in der Sonnenhülle liege, dass seine Temperatur nicht genug unter der der Schichten liegt, welche das continuirliche Spectrum geben; dann könnte keine Umkehrung eintreten. Aber auch das trifft hier nicht zu, denn wir sehen die helle Linie stets in den obersten Schichten. Ich sehe daher nicht ein, wie man das Fehlen der dunklen He-Linie erklären soll. Wilsing[2]) meint, die Linie sei hell immer nur am Rande gesehen, wo wir durch eine dicke Schicht hindurchblicken; damit lasse sich also die Annahme vereinigen, die Schicht sei so dünn, dass wir Absorption auf der Sonnenscheibe nicht sehen. Diese Erklärung scheint mir nicht zu genügen: da man oft bei den Sonnenflecken D_3 sehr hell sieht, müsste es hier auch dunkel gesehen werden.

Man darf nun natürlich weder schliessen, He sei ein Stoff, der nur emittire, nicht absorbire[3]), noch schliessen, das Kirchhoffsche Gesetz gelte nicht, sondern man wird sagen müssen, dass wir die Bedingungen für das Verhalten des He auf der Sonne nur noch nicht erkannt haben.

39. Auch im Laboratorium sind zahlreiche Untersuchungen über die Umkehrbarkeit gemacht worden; ich brauche hier nur die Arbeiten von Lockyer[4]) und die besonders ausführlichen von Liveing und Dewar[5]) zu nennen. Auch

1) J. N. Lockyer, C. R. **69**. p. 121—128 (1869). Eine Beobachtung von A. Riccò ist zweifelhaft: Alcuni singolari fenomeni spettroscopistici, Mem. soc. spettr. Ital. **15**. p. 41—43 (1886); siehe dazu Astrophys. J. **2**. p. 236—237 (1895).

2) J. Wilsing in Scheiner, Spectralanalyse der Gestirne, p. 202. Leipzig 1890. Siehe auch J. Wilsing, Ueber die Bedeutung der anomalen Dispersion des Lichts für die Theorie der Sonnenchromosphäre und der Protuberanzen. Astron. Nachr. **156**. Nr. 3735 p. 225—229 (1901).

3) Siehe z. B. E. Spee, Sur la raie dite de l'Helium. Bull. de Belg. (2) **49**. p. 379—396 (1880).

4) Siehe namentlich: J. N. Lockyer. On the absorption of great thicknesses of metallic and metalloidal vapours. Proc. Roy. Soc. **22**. p. 371—372 (1874); J. N. Lockyer and W. Chandler Roberts, On the absorption-spectra of metals volatilized by the oxyhydrogen flame. Proc. Roy. Soc. **23**. p. 344—349 (1875).

5) Siehe namentlich eine Reihe von Abhandlungen mit dem Titel: On the reversal of the lines of metallic vapours. Proc. Roy. Soc. **27**. p. 132—136 (1878). ibid. **27**. p. 350—354 (1878). ibid. **27**. p. 494—496 (1878). ibid. **28**. p. 352—358 (1879). ibid. **28**. 367—372 (1879). ibid. **28**. p. 471—475 (1879). ibid. **29**. p. 402—406 (1879). ibid. **32**. p. 402—405 (1881).

in diesen Arbeiten hat sich gezeigt, dass es durchaus nicht möglich ist, alle Linien eines Spectrums, die in Emission erscheinen, dunkel gegen einen höher temperirten Hintergrund zu erhalten. Aber darin liegt kein Widerspruch gegen das Kirchhoffsche Gesetz.

In einer ganz neuen Arbeit behauptet Scheiner[1]) ebenso entschieden wie falsch, es widerspreche den einfachsten Folgerungen aus dem Kirchhoffschen Gesetz und sei daher unmöglich, dass in einem Spectrum gleichzeitig helle und dunkle Linien desselben Stoffes vorkämen. Es wird daher vielleicht nicht überflüssig sein, etwas näher auf die Theorie einzugehen; dass practisch kein einziges Bogenspectrum photographirt werden kann, in dem nicht gleichzeitig helle und dunkle Linien desselben Stoffes vorkommen, weiss wohl sonst jeder, der auch nur oberflächlich mit der Literatur bekannt ist.

Ich setze also zwei leuchtende Körper (1) und (2) voraus, von welchen (2) dem Beobachter zugekehrt ist. (1) strahle wie ein schwarzer Körper, sein Emissionsvermögen für irgend eine Wellenlänge sei e. Die Temperatur von (2) sei so hoch, dass das Emissionsvermögen eines schwarzen Körpers dabei e' sei, so emittirt (2): $E = e' A$, wenn E und A sein Emissions- und Absorptionsvermögen bedeuten. Ist (1) allein vorhanden, so haben wir also e; wird (2) davorgesetzt, so absorbirt es davon e A, fügt hinzu $E = e' A$, wir haben im Ganzen

$$e + e' A - e A = e - (e - e') A.$$

Damit die Linie dunkel erscheine, muss $e - (e - e') A$ um einen gewissen Bruchtheil kleiner sein, als e; die Linie ist also desto dunkler, einen je grösseren Bruchtheil $(e - e') A$ von e ausmacht.

$(e - e') A$ wird desto grösser, je grösser beide Factoren sind. $(e - e')$ wächst mit der Temperaturdifferenz beider Körper, wird 0, wenn diese verschwindet. Also der zweite Körper muss kälter sein. Aber auch wenn das der Fall ist, braucht Absorption noch nicht einzutreten, wenn nämlich A gleich 0 oder sehr klein ist. Aus der Erscheinung der langen und kurzen Linien z. B. wissen wir, dass es in jedem Spectrum viele Linien giebt, welche nur bei hoher Temperatur erscheinen, für welche aber bei niedriger Temperatur E und somit A gleich 0 werden. Das sind die kurzen Linien, während die langen Linien hoher und niedriger Temperatur entsprechen. Wir werden also nur erwarten können, dass die stärksten langen Linien umgekehrt erscheinen; wie viele von ihnen, das hängt noch von $(e - e')$ ab. Steigern wir diesen Werth, indem wir den Körper (1) heisser machen, so wächst jedenfalls die Zahl der umgekehrten Linien; steigern wir ihn aber, indem wir (2) kühler machen, so ändern sich gleichzeitig die Werthe von A, und der Erfolg lässt sich nicht voraussehen; er hängt ganz davon ab, ob die Zunahme von $(e - e')$ oder die Abnahme von A überwiegt.

Im allgemeinen muss man sagen, dass die interessanten Versuche von

1) J. Scheiner, Ueber die Sternspectra mit theils hellen, theils dunklen Wasserstofflinien. Astron. Nachr. 156, Nr. 3733 p. 195—199 (1901).

Liveing und Dewar das Kirchhoffsche Gesetz sehr schön bestätigen; es ist ihnen in vielen Fällen gelungen, ganze Reihen von Linien umzukehren, oder auch die Temperatur des Hintergrundes so zu erhalten, dass Linien verschwinden, Emission und Absorption sich grade das Gleichgewicht halten.[1])

40. Es giebt noch eine andere Art, die Umkehrung von Spectrallinien zu erhalten, welche man „Selbstumkehrung“ genannt hat: wenn man den leuchtenden Dampf in sehr reichlicher Menge erzeugt, so wird er sich von seiner Erzeugungsquelle nach allen Seiten verbreiten und sich dabei abkühlen, wir werden also in der Mitte Dampf von höherer Temperatur, aussen solchen von niedrigerer Temperatur haben, und damit sind die Bedingungen gegeben, welche zu einem Ueberwiegen der Absorption über die Emission nöthig sind. Der einzige Unterschied gegen den vorigen Fall ist nur der, dass nicht Theile eines continuirlichen Spectrums, sondern eines discontinuirlichen absorbirt werden.

Zuerst hat Kirchhoff die Erscheinung beobachtet und richtig gedeutet. Dann fand sie wieder Fizeau[2]), als er metallisches Natrium verbrannte; er sah dabei die Linien des Natriums nicht hell, sondern dunkel, oder wenigstens in der Mitte dunkel, da die absorbirende Linie nicht so breit ist, wie die emittirte. Fizeau verstand die Erscheinung nicht und konnte sie nicht mit dem Kirchhoffschen Gesetz in Beziehung bringen. Dann hat besonders Cornu[3]) auf sie aufmerksam gemacht, und heute ist sie jedem wohl bekannt, der mit Bogenspectren arbeitet. Im Bogen sind die Bedingungen reichlicher Dampfentwicklung und der Wärmezufuhr im mittelsten Theile besonders günstig, so dass bei zahlreichen Linien Selbstumkehr auftritt. Aber auch hier ist es nur eine relativ kleine Zahl von Linien, für die das Gesagte gilt, was man wieder wie oben erklären muss, dass der absorbirende Dampf kühler ist und daher nicht alle Linien genügend emittirt, daher auch nicht absorbirt, welche vom heisseren Dampfe emittirt werden. Umgekehrt können somit nur die Linien erscheinen, die vom Dampfe bei tieferen und bei höheren Temperaturen emittirt werden, es sind somit in gewissem Sinne die wichtigsten, weil am leichtesten auftretenden Linien, und damit erklärt sich auch die hervorragende Rolle, welche die sich selbst umkehrenden Linien überall in den Spectren spielen. Wie wir an anderer Stelle sehen werden, sind es die „langen Linien“ von Lockyer. (Siehe Kap. IV.)

---

1) G. D. Liveing and J. Dewar, On the circumstances producing the reversal of spectral lines of metals. Cambr. Proc. **4.** p. 256—265 (1882); auch: On an arrangement of the electric arc for the study of the radiation of vapours, together with preliminary results. Proc. Roy. Soc. **34.** p. 119—122 (1882).

2) H. Fizeau, Note sur la lumière émise par le sodium brûlant dans l'air. C. R. **54.** p. 493—494 (1862).

3) A. Cornu, Sur le renversement des raies spectrales des vapeurs métalliques. C. R. **78.** p. 332—337 (1879); Sur les raies spectrales spontanément renversables et l'analogie de leurs lois de répartition et d'intensité avec celles des raies de l'hydrogène. C. R. **100.** p. 1181—1188 (1885), auch J. de Phys. (2) **5.** p. 93—100 (1886).

Dass aber die Zahl der Linien mit Selbstumkehr so relativ gering ist, liegt auch zum Theil an der ungenügenden auflösenden Kraft unserer Instrumente. Photographirt man z. B. das Bogenspectrum des Eisens durch einen Apparat mit etwa zwei Prismen, so wird man äusserst wenige umgekehrte Linien entdecken. Deren Zahl nimmt schon erheblich zu, wenn man ein grosses Concavgitter verwendet und hier wieder steigt sie sehr mit der Ordnung des Spectrums. Die Umkehrung, die sich fast stets nur auf die Mitte der Emissionslinie beschränkt, ist in zahlreichen Fällen so fein, dass es sehr grosser auflösender Kraft bedarf, um sie sichtbar zu machen. So können wir wohl annehmen, dass bei wesentlich grösserer auflösender Kraft, als wir in unseren Instrumenten zur Verfügung haben, auch die Zahl der Linien mit Selbstumkehr einen grösseren Theil aller ausmachen würde.

Fassen wir diese ganze Klasse von Erscheinungen zusammen, so müssen wir sagen, dass sie eine schöne Bestätigung des Kirchhoffschen Satzes in qualitativem Sinne darstellen, nur bei der Heliumlinie scheinen andere Verhältnisse vorzuliegen.

Es sind zahlreiche Methoden vorgeschlagen worden, um das Absorptionsvermögen eines Dampfes für die Wellenlängen zu zeigen, welche er selbst emittirt, — ein wichtiger Vorlesungsversuch zum Beweise des Kirchhoffschen Satzes. Solche Angaben für Na machen z. B.:

G. Kirchhoff, Abh. Berl. Akad. 1861. p. 74—77;
W. Crookes, Phil. Mag. (4) **21**. p. 55—57 (1861) auch Chem. News **3**. p. 2—3 (1861);
H. G. Madan, Phil. Mag. (4) **29**. p. 338—339 (1865);
A. Weinhold, Pogg. Ann. **142**. p. 321—323 (1871);
J. L. Soret, Arch. sc. phys. et nat. (2) **41**. p. 64—65 (1871);
E. Cleminshaw, Phil. Mag. (5) **19**. p. 365—368 (1885),
O. Tumlirz, Rep. f. phys. Techn. **23**. p. 404—405 (1887);
W. Merkelbach, Zs. f. phys. u. chem. Unterr. **5**. p. 253 (1892);
M. Glöser, Zs. f. phys. u. chem. Unterr. **6**. p. 303. (1893).

Sehr schön lässt sich die Absorption zeigen, wenn man dicht vor den Spalt einer Bogenlampe eine Gebläseflamme setzt, in welcher etwas metallisches Na auf einem eisernen Löffel oder Platinnetz verdampft wird. Darauf folgt eine Linse und das Prisma. Zweckmässig setzt man über die Flamme einen eisernen Cylinder, der nur zwei Spalte zum Ein- und Austritt des Lichtes besitzt, ev. noch eine dritte Oeffnung zur Einführung des Löffels.

41. Gouy[1]) hat werthvolle photometrische Untersuchungen über gefärbte Flammen ausgeführt, deren Resultate zum Theil hierher gehören. Er untersucht die Durchsichtigkeit von Flammen, die er vollkommen findet für alle Wellenlängen, mit Ausnahme derer, welche die Flamme in den Linien aus-

1) A. Gouy, Recherches photométriques sur les flammes colorées. Ann. chim. et phys. (5) **18**. p. 5—101 (1879). Siehe auch C. R. **83**. p. 269—272 (1876), C. R. **85**. p. 70—72 (1877), C. R. **86**. p. 878—880, 1078—1080 (1878). C. R. **88**. p. 418—421 (1879). J. d. Phys. **9**. p. 19—27 (1880).

sendet. Für diese Theile wird die Messung in der Weise ausgeführt, dass mit einem Spectralphotometer die Intensität der Linien gemessen wird, wenn eine und wenn zwei Flammen hinter einander vor dem Spalt stehen; statt der zweiten Flamme kann auch ein Spiegel gesetzt werden. Nennen wir die Emission einer Flamme E, den Bruchtheil, welchen sie absorbirt A, die Emission von zwei Flammen E', so ist:

$$E' = E + E(1-A) = E(2-A); \quad \frac{E'}{E} = 2 - A = k.$$

Gouy findet, dass k gleich 2 ist, d. h. A = 0 für den continuirlichen Grund. Für die Linien erweist es sich abhängig von der Intensität der Flammenfärbung: Bei sehr schwacher Färbung ist k = 2, nimmt dann ab, erreicht bei bestimmter Intensität ein Minimum, nimmt dann wieder etwas zu, um dann dauernd assymptotisch abzunehmen. Die beistehende Curve, Fig. 8, giebt die Resultate für die D-Linien wieder. Diese Curve, welche die nach willkürlichem Maass gemessenen Intensitäten als Abscissen, die Werthe von k als Ordinaten zeigt, ergiebt somit eine sehr complicirte Beziehung zwischen Emission und Absorption, zeigt aber doch wenigstens, dass der Dampf die von ihm emittirten Wellenlängen absorbirt. Aehnliche Curven ergaben sich für Linien von Rb, K, Li, Sr, Ca, Ba, Tl, für alle Linien, welche untersucht wurden; der Endwerth von k lag zwischen 1.28 und 1.47, d. h. A zwischen 0.72 und 0.53.

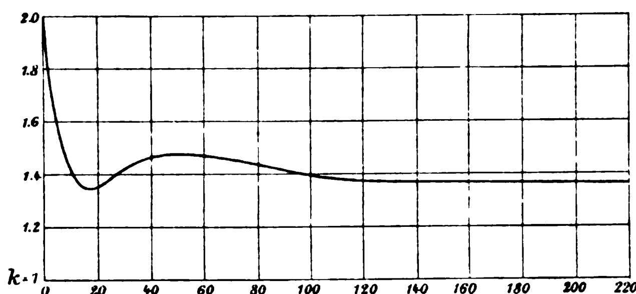


Fig. 8.

Gouy führte auch Messungen über Banden aus und fand dabei merkwürdiger Weise immer k = 2, d. h. für die Banden würde das Kirchhoffsche Gesetz nicht gelten, sie würden von den Flammen emittirt, aber nicht absorbirt werden. Ich gestehe, dass ich dies Resultat für falsch halte. Der Grund für diese Ansicht ist, dass wir sonst die Umkehrung der Banden ebenso finden, wie die Umkehrung der Linien; so haben wir im Sonnenspectrum unter den Fraunhoferschen Linien die Kohle- und Cyanbanden, welche andererseits Hale[1]) hell in der Chromosphäre gesehen hat. Dieselben Banden sind im Kohlebogen hell, Liveing und Dewar[2]) aber haben eine Bande im Bogen umgekehrt erhalten. Von zahlreichen Elementen sind Bandenspectra theils in Emission, theils in Absorption bekannt, für sehr wenige allerdings beides. Das liegt aber wohl nur daran, dass wir die Temperaturen nicht beliebig herstellen

1) G. E. Hale, Carbon in the chromosphere. Astrophys. J. **10**. p. 287—288 (1899).

2) G. D. Liveing and J. Dewar, Note on the reversal of the spectrum of cyanogen. Proc. Roy. Soc. **33**. p. 3—4 (1881). Investigations on the spectrum of Magnesium. Proc. Roy. Soc. **44**. p. 241—252 (1888). Siehe p. 247.

können, sondern von der der Knallgasflamme direct zu der des Kohlebogens übergehen müssen. In einzelnen Fällen sind aber die Banden in beiden Formen bekannt, so beim Jod und beim Natrium. Wenn daher Gouy keine bemerkbare Absorption gefunden hat, so möchte ich das auf die Structur der Banden schieben: sie bestehen ja aus einzelnen Linien mit Zwischenräumen, welche in einem scharfen Spectrum einen weit grösseren Raum einnehmen, als die Linien dazwischen. Da nun für die Wellenlängen der Zwischenräume jedenfalls keine Absorption vorhanden ist, so ist es wohl möglich, dass die Gesammtwirkung der Bande den Charakter der Zwischenräume zeigt, zumal, wenn das Absorptionsvermögen für die Banden klein ist.

b) Quantitative Prüfung.

42. Auch für Kohlensäure und Wasserdampf sind Banden in Emission und Absorption bekannt, und wir verdanken Paschen[1]) eine sehr sorgfältige Untersuchung und Vergleichung derselben. Damit hat Paschen den einen der bisher bekannten Versuche zu einer quantitativen Prüfung des Kirchhoff-schen Satzes bei Gasen verbunden.

Wenn wir die Dicke eines durchsichtigen strahlenden Körpers immer mehr wachsen lassen, so wächst seine Emission, aber nur bis zu einer bestimmten Grenze, nämlich bis seine Emission gleich der eines schwarzen Körpers von derselben Temperatur geworden ist. Die Absorption dagegen wächst unbegrenzt mit der Dicke. Nennen wir nämlich die Emission für bestimmte Wellenlänge E, das Absorptionsvermögen A, und denken wir uns einen Körper von der Dicke n, so strahlt seine vorderste Schicht aus: E. Die zweite Schicht strahlt auch E aus, davon absorbirt die erste EA, so dass austritt:

$$E - EA = E(1 - A).$$

Die dritte Schicht emittirt E, davon lässt die zweite durch $E(1 - A)$, die erste absorbirt davon wieder A, lässt also austreten $E(1 - A)^2$ u. s. w. Die vom Körper emittirte Lichtmenge ist die Summe E_n der von den einzelnen Schichten herrührenden, also

$$E_n = E[1 + (1-A) + (1-A)^2 + \dots (1-A)^{n-1}] = E\frac{(1-A)^n - 1}{(1-A) - 1} = \frac{E}{A}[1 - (1-A)^n].$$

Da A, also auch $1 - A$ ein echter Bruch ist, kann man $(1 - A)^n$ durch Erhöhung von n so nahe, als man will, gleich Null machen; dann aber ist die emittirte Menge: $E_n = \frac{E}{A} = e$.

Der entsprechende Werth von n repräsentirt eine so dicke Schicht, dass aus noch grösserer Tiefe kommende Strahlen die Oberfläche nicht mehr erreichen, sondern vollständig absorbirt werden. Daher ist für solche Dicke das Absorptionsvermögen gleich 1, daher das Emissionsvermögen gleich e. Durch diese Ueberlegung kann man ohne Rechnung das gleiche Resultat erreichen.

---

1) F. Paschen, Ueber die Emission der Gase. Wied. Ann. **51**. p. 1—39 (1894).

Paschen führt seine Versuche folgendermaassen aus: er hat durch frühere Versuche gefunden, dass eine 7 cm dicke Schicht von Kohlensäure die Bande von der Wellenlänge 5,12 μ fast ebenso stark emittirt und absorbirt, wie eine 33 cm dicke Schicht, d. h. sie verhält sich schon fast wie eine unendlich dicke Schicht, strahlt und absorbirt wie ein schwarzer Körper. Er bestimmt nun die Emission einer solchen Schicht bei verschiedenen Temperaturen zwischen 150° und 500°. Die Kohlensäure befindet sich dabei in einem Messingrohr, welches nach dem Bolospectrometer zu eine spaltförmige Oeffnung besitzt und durch untergesetzte Gasflammen erhitzt wird. Bei dieser Anordnung fällt die gemessene Strahlung etwas zu klein aus, denn erstlich entweicht aus der Rohröffnung etwas Kohlensäure, so dass sich eine kühlere absorbirende Schicht zwischen Rohr und Spectrometerspalt befindet, und zweitens enthält auch die übrige Zimmerluft Kohlensäure, welche, wie Paschen zuerst fand, in dem continuirlichen Spectrum eines festen Körpers schon erhebliche Absorptionsstreifen hervorruft. Da endlich die Schicht noch nicht ganz als unendlich dick zu betrachten ist, so erhält man im ganzen zu kleine Werthe der Emission. — Andererseits setzt Paschen an die Stelle der spaltförmigen Oeffnung des Messingrohres ein etwa ebenso breites Platinblech, welches berusst ist und durch einen Strom auf beliebige Temperaturen erhitzt werden kann, und misst die Emission für dieselbe Region des Spectrums, wo die Bande der Kohlensäure liegt. Die durch die Absorption der Kohlensäure in der Zimmerluft hervorgerufene Erniedrigung dieser Wärmemenge wird herauscorrigirt; trotzdem müssen wir auch diese Angaben als etwas niedriger, als die eines schwarzen Körpers betrachten, da das berusste Blech nicht ganz so stark strahlt, wie ein schwarzer Körper. Da aber dieser Unterschied gering sein wird, so werden wir erwarten können, dass die Emission der Kohlensäure stets etwas geringer sein wird, als die des Bleches, aber nahe herankommen muss. Das bestätigt der Versuch; Fig. 9 giebt die Curven für die Emission der Kohlensäurebande, Curve 1, und des Platinblechs, Curve 2, als Functionen der Temperatur.

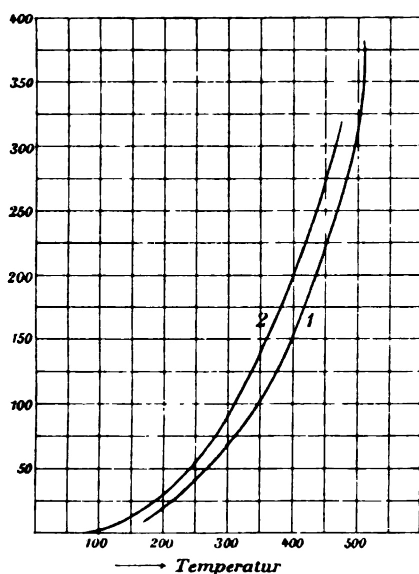


Fig. 9.

Dieser Versuch ist als die beste Bestätigung des Kirchhoffschen Gesetzes zu betrachten, die bis dahin in quantitativem Sinne ausgeführt worden ist. Er liesse sich heute viel exacter ausführen, indem man einen glühenden Hohlraum als schwarzen Körper benutzt, indem man das Kohlensäurerohr durch eine diathermane Platte verschliesst, indem man endlich die Luft zwischen

Rohr und Bolometer frei von Kohlensäure macht. Es wäre sicher sehr verdienstlich, wenn derartige Messungen mit aller möglichen Genauigkeit ausgeführt und damit das Gesetz quantitativ so exact wie möglich geprüft würde.[1])

43. Aus der obigen Betrachtung, dass eine Schicht von passender Dicke die Intensität einer bestimmten Linie so stark machen muss, wie die Intensität derselben Wellenlänge im Spectrum eines schwarzen Körpers, ergiebt sich noch eine interessante Folgerung, die ebenfalls der Prüfung fähig wäre. Die nöthige Dicke ist für jede Linie verschieden: je kleiner ihr Absorptionsvermögen, desto grösser muss die Dicke sein. Für eine sehr dicke Schicht, wie sie sich in einzelnen Fällen gewiss erreichen liesse, würde die Intensität aller Linien der eines schwarzen Körpers für die betreffende Wellenlänge gleich sein. Denkt man sich die so erhaltenen Intensitäten als Ordinaten zu den entsprechenden Wellenlängen als Abscissen aufgetragen, und legt eine Curve durch ihre Endpunkte, so müsste man die Emissionscurve eines schwarzen Körpers von derselben Temperatur erhalten[2]). Ein solcher Versuch wäre sehr interessant und würde mancherlei Aufschlüsse geben; er würde z. B. gestatten, die Temperatur zu bestimmen, welcher die Emission entspricht, da wir aus der Emissionscurve eines schwarzen Körpers heute seine Temperatur mit ziemlicher Genauigkeit ermitteln können. Für Gase in Geisslerröhren, bei denen sich dicke Schichten relativ leicht herstellen lassen, und bei welchen obige Frage von besonderem Interesse wäre, würde der Versuch gewiss lohnend sein. Freilich wissen wir grade in diesem Falle nicht, ob wir es mit einer reinen Wärmestrahlung zu thun haben, ob also der Kirchhoffsche Satz gilt; um so interessanter wäre aber der Versuch.

44. Gehen wir nun zu den Versuchen über, welche mittelst fester Körper zur Prüfung des Gesetzes gemacht worden sind. Diese Körper scheinen ganz besonders zu einer Prüfung geeignet, weil bei ihnen sicherlich die Emission als Wirkung der Wärme allein aufzufassen ist. Am Steinsalz hat Stewart gefunden, dass es vorzugsweise die Strahlen absorbirt, welche es emittirt; hat er doch aus dieser Thatsache die Beziehung zwischen Emission und Absorption geschlossen. In ähnlicher Weise hat später Magnus[3]) gefunden, Steinsalz sende nur eine Art von Wärmestrahlen aus, und absorbire auch nur diese Strahlen. Auch Baur[4]) kommt über dies Resultat nicht hinaus.

---

1) Auch F. Rosetti giebt an, eine Schicht leuchtender Gasflammen von 1 m Dicke habe fast die Gesammtstrahlung eines schwarzen Körpers. C. R. **89**. p. 781—783 (1879), auch Atti acc. Lincei (3) **4**. p. 115—138 (1879).

2) F. Paschen, Wiedem. Ann. **51**. p. 30. Auch R. v. Kövesligethy, Grundzüge einer theoretischen Spectralanalyse, Halle bei Schmidt, 1890, spricht p. 285 ein solches Gesetz aus, aber nicht für unendlich dicke Schicht und daher falsch.

3) G. Magnus, Ueber Emission, Absorption und Reflexion der bei niederen Temperaturen ausgestrahlten Wärme. Berl. Ber. 1869, p. 201—232; Pogg. Ann. **139**. p. 431—457, 582—593 (1870). Siehe auch Rep. Brit. Ass. 1869, p. 214—215; Pogg. Ann. **138**. p. 333—334 (1869); Berl. Ber. 1869. p. 482—483.

4) C. Baur, Die Strahlung des Steinsalzes bei verschiedenen Temperaturen. Wiedem. Ann. **19**. p. 17—21 (1883).

Dann liegt eine Arbeit von Rizzo[1]) vor, der die Emissionscurve und die Absorptionscurve für Cobaltglas zu ermitteln sucht. Er erhitzt das Glas bis zur Rothgluth und misst die Emissionscurve im sichtbaren Theil des Spectrums mit einem sehr unempfindlichen Bolometerapparat. Dann bestimmt er die Absorptionscurve desselben Glases; dabei zieht er, wie es scheint, die Reflexion nicht in Rechnung, sondern berechnet die Absorption einfach aus dem Verhältniss der Intensitäten einer Lichtquelle mit und ohne eingeschaltetes Glas. Dass dabei sehr grosse Fehler auftreten können, ist klar.

So findet der Verfasser keine Spur von Proportionalität zwischen Emissions- und Absorptionscurve. Mit dem Auge sehe man eine starke Emission im Blau, wo keine Absorptionsbande liege. Das Kirchhoffsche Gesetz gelte nicht. Mir scheint diese Arbeit ganz ungenügend, um einen solchen Schluss zu rechtfertigen.

Bouman[2]) führt für Glas und Quarz eine gleiche Untersuchung durch, misst ausserdem noch für dieselbe Temperatur die Emissionscurve von Kupferoxyd, welches nahezu wie ein schwarzer Körper strahlt. Er bildet dann den Quotienten $\frac{E}{A}$, der nach dem Gesetz gleich der Emission des schwarzen Körpers sein soll. Für Glas bestätigt sich dies, während für Quarz die Zahlen so klein sind, dass wegen der unvermeidlichen Beobachtungsfehler die Quotienten bedeutungslos werden. Wir haben hier somit wieder eine der wenigen bisher ausgeführten Arbeiten, welche sich eine wirkliche Prüfung des Kirchhoffschen Satzes als Ziel gesteckt haben. Es genügt eben durchaus nicht zu zeigen, dass die Emission proportional der Absorption sei, — darin liegt nicht das Gesetz, sondern das könnte und wird wahrscheinlich der Fall sein auch in Fällen, wo das Kirchhoffsche Gesetz nicht gilt, weil noch chemische, electrische oder andere Energie zur Emission Veranlassung giebt, — sondern man muss zeigen, dass der Quotient beider Grössen gleich der Emission eines schwarzen Körpers ist. Es wäre sehr wünschenswerth, und für den mit der Benutzung des Bolometers oder eines ähnlich empfindlichen Instrumentes Vertrauten nicht schwierig, solche Messungen für eine grössere Reihe von Körpern durchzuführen.

45. Abramczyk[3]) hat die Emission und Absorption von Steinsalz untersuchen wollen, allein leider nicht in der heute allein zu Fortschritten führenden Weise der spectralen Zerlegung, sondern nach der alten Methode mit absorbirenden Schirmen, etwa wie es Stewart machte. Er glaubt die Resultate von Magnus im ganzen bestätigt zu haben, dass nämlich die von

1) G. B. Rizzo, Sull estensione della legge di Kirchhoff intorno alla relazione fra l'assorbimento e l'emissione della luce. Atti acc. Torino **29**. p. 424—433 (1894).

2) J. P. Bouman, Emissie en absorptie van glas en kwarts bij verschillende temperaturen. Versl. K. Ak. v. wetensch. Amsterdam **5**. p. 438—442 (1897). Auszug aus einer Dissertation, Groningen 1897, die ich leider nicht kenne.

3) M. Abramczyk, Ueber die Wärmeemission des Steinsalzes. Wiedem. Ann. **64**. p. 625—654 (1898).

Steinsalz ausgestrahlte Wärme aus zwei Theilen bestehe, wovon der eine stark, der andere wenig durch Steinsalz absorbirt werde; der erste Theil entspreche seiner Wellenlänge nach dem Gebiet der metallischen Absorption und Reflexion des Steinsalzes. Dieser Schluss hat zu interessanten Bemerkungen und zu einer schönen Bestätigung des Kirchhoffschen Gesetzes geführt. Rubens und Aschkinass[1]) bemerken nämlich dagegen, für Stellen mit metallischer Reflexion könne man gar nicht ohne Weiteres starke Emission annehmen. Diese Stellen entsprechen zwar auch starker Absorption, aber der absorbirte Bruchtheil könne doch relativ gering gegen den reflectirten sein, und dann könne die Emission dieser Wellenlängen auch gering sein. Aschkinass[2]) berechnet dann für Quarz die Emissionscurve aus den Messungen von Nichols[3]) über das Reflexionsvermögen des Quarzes und der Emissionscurve des schwarzen Körpers nach der Wienschen Gleichung. Er benutzt dazu das Kirchhoffsche Gesetz in der Form: $\frac{E}{1-R} = e$. Dabei ergiebt sich nun das Resultat, dass in der Gegend des Spectrums, wo der Quarz ganz undurchsichtig ist, einen Streifen mit metallischer Absorption erzeugt, die Emission nicht ein Maximum, sondern ein Minimum zeigt. Das würde zunächst offenbar ein Widerspruch gegen das Kirchhoffsche Gesetz scheinen; aber mit Unrecht: der Absorptionsstreif im Spectrum kommt mehr durch die starke Reflexion jener Wellenlängen, als durch ihre Absorption zu Stande, daher braucht ihm keine starke Emission zu entsprechen.

Es ist in der That zu unterscheiden zwischen den Fällen, wo man von Absorptionscoefficienten und denen, wo man von Extinctionscoefficienten zu sprechen pflegt. In beiden Fällen wird das Licht beim Durchgang durch eine Platte des Körpers geschwächt in dem Sinne, dass weniger austritt als eintritt; aber das beruht auf ganz verschiedenen Ursachen: im ersten Falle wird die geordnete Aetherbewegung in ungeordnete Molekularbewegung verwandelt, das Licht wird absorbirt, in Wärme verwandelt. Nur in diesem Falle kann nach dem Kirchhoffschen Gesetz der Absorption auch Emission entsprechen. Im zweiten Falle dagegen, dem der metallischen Reflexion, wird das Licht ebenfalls nicht hindurchgelassen, und zwar schon durch ausserordentlich dünne Schichten nicht. Die Lichtenergie wird aber dabei nicht in Wärme verwandelt, oder nur in sehr geringem Betrage, sondern das Licht wird reflectirt und es entspricht der Undurchlässigkeit des Körpers für bestimmte Wellenlängen keine starke Emission dieser Wellenlängen. Man sollte in solchen Fällen von scheinbaren Absorptionsstreifen sprechen.

---

1) H. Rubens und E. Aschkinass, Die Reststrahlen von Steinsalz und Sylvin. Wiedem. Ann. **65**. p. 241—256 (1898), siehe p. 255.

2) E. Aschkinass, Ueber die Emission des Quarzes in dem Spectralbereich seiner metallischen Absorption. Verh. physik. Ges. Berl. **17**. p. 101—105 (1898).

3) E. F. Nichols, Wiedem. Ann. **60**. p. 401—417 (1897), auch Physic. Rev. **4**. p. 297—313 (1897).

Diese Bemerkung ist zuerst wohl von Lord Rayleigh[1]) gemacht worden. In gleichem Sinne äussert sich später Duhem[2]): „On peut ainsi obtenir des lignes sombres correspondant non aux radiations émises par le gaz, mais aux radiations diffusées. C'est l'explication des spectres d'absorption.“ In dieser Allgemeinheit und mit Anwendung auf die Gase darf das aber wohl nicht gesagt werden.

Die Thatsache, dass Extinction und Emission sich nicht entsprechen, ist jedermann geläufig bei Metallen; dass sie auch für schmale Streifen des Spectrums, für Stellen metallischer Reflexion gilt, ist aber wohl oft übersehen worden.

Die Richtigkeit dieses Schlusses wird dann experimentell bestätigt durch Rosenthal[3]), der die Emission und Reflexion des Quarzes, Glimmers und Glases für lange Wellen bestimmt, wobei er die Strahlen durch ein Steinsalz-

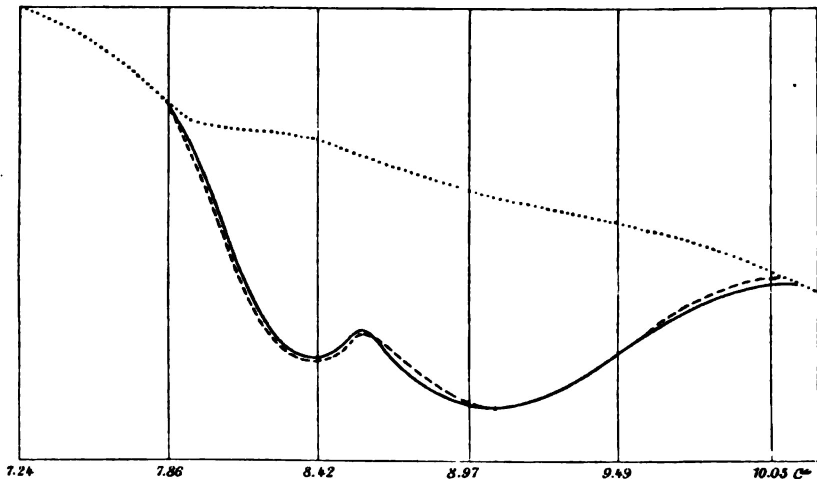


Fig. 10.

prisma zerlegt und mit einer Rubensschen Thermosäule misst. Die direct gefundene Emissionscurve wird dann verglichen mit der aus der Reflexion mittelst des Kirchhoffschen Gesetzes berechneten, und dabei zeigt sich völlige Uebereinstimmung. Fig. 10 giebt zum Beispiel das Resultat für Quarz: die punctirte Curve stellt die Emission eines schwarzen Körpers (oxydirte Kupferplatte) bei 325° C dar, die gestrichelte die aus der Reflexion berechnete Emissionscurve des Quarzes bei derselben Temperatur, die ausgezogene endlich die direct beobachtete Emission. Eine bessere Uebereinstimmung dürfte nicht zu erwarten sein.

1) J. W. Strutt. On the reflection and refraction of light by intensely opaque matter. Phil. Mag. (4) **43.** p. 321—338 (1872).

2) Duhem, Sur le renversement des raies du spectre. J. de phys. (2) **4.** p. 221—225 (1885).

3) H. Rosenthal. Ueber die Absorption, Emission und Reflexion von Quarz, Glimmer und Glas. Wiedem. Ann. **68.** p. 783—800 (1899).

46. Es sind damit die wichtigsten Erscheinungen und Versuche besprochen, welche eine Prüfung des Kirchhoffschen Satzes und seiner Consequenzen gestatten, und man wird zugeben müssen, dass der Satz sich bewährt, soweit unsere geringen Kenntnisse Schlüsse zu ziehen gestatten; freilich wird man auch sagen müssen, dass die quantitativen Prüfungen ausserordentlich spärlich sind. Betrachtet man aber die qualitativen Versuche, welche also nur zeigen sollen, dass solche Wellenlängen absorbirt werden, welche der Körper emittirt, so findet man bald, dass diese Regel noch sehr vielfach gilt, wo das Kirchhoffsche Gesetz nicht mehr anzuwenden ist, dass sie gilt nicht nur für ganz verschiedene Temperaturen des emittirenden und absorbirenden Körpers, sondern sogar für verschiedene Aggregatzustände, und auch in Fällen, wo durchaus nicht die Strahlung auf Kosten von Wärme erfolgt. Schon Kirchhoff und Bunsen[1]) beschreiben den Versuch, dass ziemlich kühler Natriumdampf die Wellenlängen der D-Linien absorbire, und machen darauf aufmerksam, dass von dieser niedrigen bis zur höchsten erreichbaren Temperatur die Absorption sich auf dieselbe Wellenlänge beschränke. Aehnliches ist in vielen Fällen gefunden, von welchen ich nur einige wenige anführen will: die Kohlensäure[2]) erzeugt in kaltem Zustand Absorptionsbanden, welche, wenn man von einer geringen mit steigender Temperatur zunehmenden Verschiebung absieht, an derselben Stelle des Spectrums liegen, wo erhitzte Kohlensäure ihre Emissionsbanden giebt. Dasselbe zeigt sich bei Wasserdampf, und hier giebt nicht nur flüssiges Wasser Absorptionsbanden, die mit den Emissionsbanden des Wasserdampfes übereinstimmen[3]), sondern nach Saunders[4]) sogar auch Eis. Ein anderes oft erwähntes Beispiel bildet Erbin und Didymoxyd; Bahr[5]) hat bekanntlich gefunden, dass diese Körper die einzige Ausnahme von der Regel bilden, dass feste Körper ein continuirliches Spectrum emittiren. Sie zeigen helle Bänder, die angeblich identisch sind mit den Absorptionsbändern, welche diese Erden in Lösungen oder in Glasflüssen zeigen. Neuere Messungen liegen aber nicht vor, und ich bin etwas zweifelhaft, ob die alten berechtigt sind. Alles dies sind Fälle, wo die Absorption sich unverändert auf dieselben Wellenlängen erstreckt, auch wenn die Temperaturveränderung so weit geht, dass eine Aenderung des Aggregatzustandes damit verbunden ist.

Andererseits finden wir, dass Emission und Absorption sich entsprechen, auch wenn die Emission nicht auf Kosten von Wärme entsteht: wir können hier die in Geisslerschen Röhren leuchtenden Gase nennen, bei welchen man auch Umkehrungserscheinungen beobachten kann. So ist es nicht selten, dass

---

1) G. Kirchhoff und R. Bunsen, Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen. Pogg. Ann. **110**. p. 161—189 (1260), siehe p. 188.

2) Siehe F. Paschen, Wiedem. Ann. **51**. p. 1—39 (1894).

3) F. Paschen, Ueber die Emission der Gase. Wiedem. Ann. **52**. p. 209—237 (1894).

4) F. A. Saunders, On the absorption of ice in the ultra-red. Johns Hopk. Univ. Circ. **18**. No. 140, p. 58—59 (1899).

5) J. Bahr, Umkehrung der Absorptionsstreifen im Erbinspectrum. Ann. Chem. u. Pharm. **135**. p. 376 (1865).

man die Natriumlinien umgekehrt erhält, wenn so starke Entladungen durch das Rohr gehen, dass das Glas angegriffen wird. Hier kann man vielleicht noch annehmen, dass es sich wirklich um sehr hohe Temperatur handle und wir eine Wärmeemission vor uns haben. Aber das ist wohl sicher nicht mehr der Fall bei einem Rohr mit Wasserstoff, und in einem solchen haben Liveing und Dewar[1]) und andere die Wasserstofflinien umgekehrt beobachtet.

Es ist hier noch ein eigenthümlicher Versuch von Burke[2]) zu nennen. Er untersucht die Absorption von Uranglas, wenn dasselbe fluorescirt und wenn es das nicht thut, und findet, dass es in ersterem Falle mehr absorbirt von den von Uranglas ausgestrahlten Wellenlängen, als im letzteren Falle; das heisst also, dass das Glas, wenn es sich in dem Zustande befindet, wo es leuchtet, auch ein erheblicheres Absorptionsvermögen besitzt, als in dem nichtleuchtenden Zustande.

Wir sehen somit, dass sich qualitativ Emission und Absorption in vielen Fällen noch entsprechen, wo von der Gültigkeit des Kirchhoffschen Gesetzes keine Rede sein kann. Ob sie sich aber in allen Fällen entsprechen, das ist wohl sehr zweifelhaft.

---

1) G. D. Liveing and J. Dewar, Note on the reversal of hydrogen lines; and on the outburst of hydrogen lines when water is dropped into the arc. Proc. Roy. Soc. **35**. p. 74—76 (1883).

2) J. Burke, Some experiments on absorption and fluorescence. Rep. Brit. Ass. 1896, p. 731. On the change of absorption produced by fluorescence. Phil. Trans. **191** A. p. 87—104 (1898).

KAPITEL II.

STRAHLUNG FESTER KÖRPER.

ERSTER ABSCHNITT.

Gesammtstrahlung.

47.[1]) Kirchhoff[2]) sagte in seiner Abhandlung: „Die mit J bezeichnete Grösse (das Emissionsvermögen des schwarzen Körpers) ist eine Function der Wellenlänge und der Temperatur. Es ist eine Aufgabe von hoher Wichtigkeit, diese Function zu finden. Der experimentellen Bestimmung derselben stehen grosse Schwierigkeiten im Wege; trotzdem scheint die Hoffnung begründet, sie durch Versuche ermitteln zu können, da sie unzweifelhaft von einfacher Form ist, wie alle Functionen es sind, die nicht von den Eigenschaften einzelner Körper abhängen, und die man bisher kennen gelernt hat."

Trotz der so grossen Wichtigkeit der Aufgabe ist es erst in den letzten Jahren gelungen, sie einigermaassen zu lösen; es waren bis dahin nicht nur die Schwierigkeiten sehr grosse, sondern auch die bekannten Instrumente ganz ungenügend. Die Aufgabe war, für jede Wellenlänge die Energie der emittirten Strahlen als Function der Temperatur oder für jede Temperatur die Energie als Function der Wellenlänge zu ermitteln, und aus den so gefundenen Curvenscharen den mathematischen Zusammenhang zwischen J, λ und T festzustellen. Beobachtungen im sichtbaren Spectrum mit Hülfe des Photometers konnten natürlich nicht zum Ziele führen, weil das dem Auge zugängliche Gebiet einen viel zu geringen Theil des Ganzen ausmacht, weil die bei der sichtbaren Emission in Frage kommenden Temperaturen nicht genau genug gemessen werden konnten, und weil vor Allem das Auge gar nicht die wirkliche Energie misst, sondern die optische Helligkeit eine, wie es scheint, für jedes Auge verschiedene Function der Wellenlänge und Energie ist.

Wir können somit die Emission nur messen, wenn wir die Strahlung wieder in Wärme verwandeln und die Messungen mit Thermometer oder Thermo-

---

1) Von zusammenfassenden Darstellungen der in diesem Kapitel behandelten Gegenstände siehe:

O. Lummer, Rayonnement des corps noirs. Rapport présenté au Congrès international de Physique 1900, Paris bei Gauthier-Villars 1900, Vol. 2, p. 41—99. Mit der hier gegebenen Darstellung stimme ich freilich in Vielem nicht überein, namentlich nicht in der Beurtheilung von Paschens Arbeiten. Dasselbe gilt von der rein polemischen Abhandlung: O. Lummer und E. Pringsheim, Kritisches zur schwarzen Strahlung. Drudes Ann. **6**. p. 192—210 (1901). Siehe die Antwort von F. Paschen: Ueber das Strahlungsgesetz des schwarzen Körpers. Entgegnung auf Ausführungen der Herren O. Lummer und E. Pringsheim. Drudes Ann. **6**. p. 646—658 (1901).

Ch. E. Guillaume, Les lois du rayonnement et la théorie des manchons à incandescence. Rév. gén. des sciences **12**. p. 358—368, 422—434 (1901). Eine Darstellung von E. Pringsheim ist mir nicht zugänglich: Naturw. Rundschau **15**. p. 1—2, 17—19 (1900).

2) G. Kirchhoff, Pogg. Ann. **109**. p. 292 (1860).

säule ausführen. Aber diese Instrumente waren so wenig empfindlich, dass man in einem einigermaassen reinen Spectrum keine zuverlässigen Messungen machen konnte. Erst seit Langley sein Bolometer erfunden, schien die Aufgabe lösbar, und Langley selbst war der erste, der ihr näher trat; aber er streifte sie nur gelegentlich, machte sie nicht zu einem seiner Hauptziele. Das Verdienst, dies gethan zu haben, namentlich die Frage ernstlich ins Auge gefasst und die experimentellen Vorarbeiten erledigt zu haben, gebührt in erster Linie Paschen, der nach Jahre langer Arbeit auch sein Ziel erreichte. Später haben sich auch andere, Lummer, besonders mit Pringsheim, ferner Rubens und Kurlbaum an der endgültigen Lösung sehr wesentlich betheiligt.

Neben dem experimentellen Wege stand auch der theoretische offen, dessen Resultate freilich immer erst experimentell geprüft werden müssen. Er ist ebenfalls von verschiedenen Seiten eingeschlagen worden. Das Hauptverdienst gebührt hier wohl Wien, der durch die Aufstellung des „Verschiebungsgesetzes" die Grundlage für alles Weitere, auch für die Verwerthung der experimentellen Ergebnisse, geschaffen hat. Sein Gedanke, den Lichtdruck, das Dopplersche Princip und den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie zu verbinden, ist sehr schön und fruchtbar gewesen. Neben ihm ist in erster Linie Planck zu nennen, der von der electromagnetischen Theorie ausgehend das wahre Strahlungsgesetz gefunden zu haben scheint. Es ist sehr erfreulich, dass der experimentelle und der theoretische Weg zu gut übereinstimmenden Resultaten geführt haben.

48. Die gesuchte Gleichung soll die Energie der Strahlung für jede Wellenlänge und Temperatur geben. Es wird also vorausgesetzt, dass man die Strahlung in ihre einzelnen Wellenlängen zerlegt im Spectrum misst, wodurch sich die ungemeine Schwächung der zu messenden Grösse ergiebt. Da erschien es sehr viel einfacher, die unzerlegte Strahlung, die Gesammtstrahlung, zu ermitteln, und sie als Function der Temperatur darzustellen und damit in gewissem Sinne einen Theil der Hauptaufgabe zu lösen; freilich nur in gewissem Sinne, denn die Lösung dieser Frage erleichtert nicht die der Hauptfrage, ergiebt sich dagegen von selbst mit der Lösung der letzteren. Die Gesammtstrahlung, die wir durchweg mit S bezeichnen wollen, ist ja die Summe der Energieen aller einzelnen Wellenlängen, ein Integral nach λ über J von 0 bis ∞. Da aber die Aufgabe experimentell viel leichter ist, ist sie zuerst in Angriff genommen und auch gelöst worden.

Die Zahl der Ausdrücke, welche für die Gesammtstrahlung S oder die Einzelstrahlung J (so will ich durchweg die Energie bezeichnen, welche in einer Wellenlänge, oder besser gesagt zwischen λ und $\lambda + d\lambda$ enthalten ist), aufgestellt worden sind, ist sehr gross, man kann über ein viertel Hundert derselben zusammenstellen. Bevor ich zu einer kurzen Besprechung der älteren sehr falschen Ausdrücke, und zu einer ausführlichen der neueren gehe, will ich einige Bemerkungen vorausschicken.

Bei Strahlungsmessungen mit Thermosäule oder Bolometer ist der Gleich-

gewichtszustand des Messinstrumentes, abgesehen von Wärme-Zu- und Abfuhr durch Leitung und Convection, bedingt durch seine eigene Ausstrahlung und die Zustrahlung, welche es von allen Seiten her empfängt. Will man die Strahlung eines Objectes messen, und setzt es der bestrahlten Fläche gegenüber, so ändert man die Zustrahlung nur in einem Raumwinkel und zwar in folgender Weise: Sei S die Strahlung des Objectes, welche in diesem Raumwinkel vom Objecte zum Messinstrument hingelangt, und σ die Strahlung, welche in demselben Raumwinkel bei fortgenommenem Object zum Messinstrument kommt, so ist $S - \sigma$ die Aenderung der Zustrahlung. Die eigene Strahlung Σ des Instrumentes kommt nicht in Betracht, denn die gesammte Strahlung beträgt mit Object $S - \Sigma$, ohne Object $\sigma - \Sigma$, die Differenz $S - \sigma$ ist die Aenderung der Zustrahlung.

Gewöhnlich setzt man eine Klappe zwischen Instrument und Object, so dass σ durch die Strahlung dieser Klappe gegeben ist. Ohne eine solche ist σ die Strahlung aller Theile, welche in dem bezeichneten Raumwinkel Strahlen zum Instrument senden.

Die Strahlung Σ des Instrumentes kommt also bei allen den Messungen nicht in Betracht, wo man seine Angaben mit und ohne vorgesetztes Object oder mit offener und geschlossener Klappe vergleicht; Σ würde nur zu berücksichtigen sein, wenn das Instrument bei der Strahlung soweit erwärmt würde, dass Σ in den beiden Fällen der Messung nicht mehr den gleichen Werth hat. Die Temperaturänderung des Instrumentes ist so gross, dass der Gewinn durch Zustrahlung gleich dem Verlust durch Ausstrahlung, Leitung und Convection wird. Die Vermehrung der Ausstrahlung ist nun für die in Betracht kommenden kleinen Temperaturänderungen proportional der wirkenden Zustrahlung $S - \Sigma$, wobei der Proportionalitätsfactor a dem Instrument eigenthümlich ist. Wir haben also mit Object: $S - [\Sigma + a(S - \Sigma)]$, ohne Object: $\sigma - [\Sigma + a(\sigma - \Sigma)]$, die Aenderung der Zustrahlung beträgt

$$S(1 - a) - \sigma(1 - a) = (S - \sigma)(1 - a).$$

Wenn, wie gewöhnlich, $S - \sigma$ im willkürlichem Maasse gemessen wird, kommt es auf den Factor $(1 - a)$ nicht an, und das Resultat ist dasselbe wie oben, dass die Strahlung des Instrumentes eliminirt ist. Der Nullpunkt ist dann bedingt durch σ, die Strahlung der Klappe. Bei absoluten Messungen bleibt aber $(1 - a)$ zu bestimmen.

Bei Messungen nach der Methode von Dulong und Petit dagegen kommt Σ in Betracht. Das Gesetz, welches man hier für den Wärmeverlust des Thermometers findet, muss sich nach der Auffassung von Prevost als die Differenz zweier Grössen darstellen, deren eine nur die Temperatur des strahlenden, die zweite nur die des bestrahlten Körpers enthält.

Als eine weitere Bedingung zur Prüfung einer Strahlungsgleichung können wir die aufstellen, dass beim absoluten Nullpunkt des strahlenden Körpers $S = 0$ werden muss. Denn sonst hätten wir das widersinnige Resultat, dass ein Körper Wärme ausstrahlt, obgleich er keine besitzt.

Die Gesammtstrahlung muss endlich stets mit der Temperatur wachsen und könnte höchstens constant werden, aber nie abnehmen. Anderenfalls könnten wir sofort ein Perpetuum mobile construiren; denn wenn durch Entziehung von Wärme die Strahlung wüchse, würden wir nur einen Theil der entzogenen und mehr ausgestrahlten Wärme nöthig haben, um den Körper auf die Anfangstemperatur zurückzuführen, wir würden bei jedem solchen Kreisprocess Wärme gewonnen haben. Dasselbe gilt von der Strahlung J jeder Wellenlänge, wie zuerst Wien[1]) gezeigt hat. Nach Rayleigh ist es wahrscheinlicher, dass J und S unbegrenzt wachsen mit steigender Temperatur.

49. Die ältesten Versuche zur Bestimmung der Gesammtstrahlung als Function der Temperatur wurden in der Weise gemacht, dass man die Abkühlungsgeschwindigkeit ermittelte. Newton[2]) meinte, dieselbe sei proportional der Temperaturdifferenz zwischen dem strahlenden Körper und seiner Umgebung, und glaubte diese Hypothese auch bei einem Versuche bestätigt zu sehen. Danach ist also

$$S = A\,(t - t_0) \qquad \text{(I)}$$

Das Gesetz ist für kleine Temperaturdifferenzen als erste Annäherung zu betrachten, sonst aber sehr falsch, so dass es in keiner Weise lohnt, auf die zahlreichen Versuche einzugehen, die dasselbe bestätigen oder widerlegen sollten. Ich verweise dafür z. B. auf Gehlers Physikalisches Wörterbuch.[3])

50. Erheblich wichtiger ist ein von Dulong und Petit[4]) aufgestelltes Gesetz, welches über 50 Jahre lang bis zu einem gewissen Grade in Geltung geblieben ist. Dulong und Petit messen die Abkühlungsgeschwindigkeiten von Thermometern, welche in die Mitte einer kugeligen, auf constanter Temperatur gehaltenen Hülle gebracht werden. Sie erkennen, dass der Wärmeverlust auf Leitung und Strahlung beruht, die Convection durch Strömungen dagegen übersehen sie. Sie wollen die Leitung beseitigen und die Strahlung allein messen, indem sie die Kugel auspumpen; da sie aber nur bis zu 2 mm Quecksilberdruck kommen, ist in der That die Leitung unverändert geblieben und nur die Convection geschwächt worden.[5])

Sie gelangen zu folgendem Ausdruck für die in der Zeiteinheit von der Flächeneinheit des Körpers, dessen Temperatur $t + \vartheta$ ist, zur Hülle mit der Temperatur ϑ zugestrahlte Wärmemenge:

$$w = m\,a^{\vartheta}\,(a^t - 1)$$

1) W. Wien, Temperatur und Entropie der Strahlung. Wiedem. Ann. **52**. p. 132—165 (1894).

2) J. Newton, Scala graduum caloris et frigoris. Opuscula mathematica .... Vol. II, p. 417—423. Nach Phil. Trans. 1701, April*.

3) J. S. T. Gehlers Physikalisches Wörterbuch, neu bearbeitet von Gmelin, Littrow, Muncke, Pfaff. Leipzig bei Schwickert. Bd. 10, p. 433 ff. (1841). Siehe auch die folgende Arbeit von Dulong und Petit, und Lord Rayleigh, The law of total radiation. Nat. **6**. p. 5 (1872).

4) P. L. Dulong et A. T. Petit, Des lois du refroidissement. Ann. chim et phys. **7**. p. 225—264, 337—367 (1817).

5) Vergleiche die Bemerkungen und Umrechnungen von J. Stefan, Ueber die Beziehung zwischen der Wärmestrahlung und der Temperatur. Wien. Ber. **79** B. 2. Abth. p. 391—428 (1879).

m bedeutet eine Constante, welche von der Natur der strahlenden Fläche abhängt, a eine für alle Körper identische Constante mit dem Zahlenwerth 1,0077. Schreibt man die Gleichung

$$w = m a^{\vartheta + t} - m a^{\vartheta},$$

so sieht man, dass die Strahlung des Körpers allein durch das erste Glied gegeben ist, die Strahlung der Hülle durch das zweite Glied. Die pro Zeit- und Flächeneinheit von einem Körper bei der abs. Temperatur T ausgestrahlte Wärmemenge wird somit

$$\text{(II)} \qquad S = m a^T.$$

Die erste Gleichung sollte das richtige Ergebniss der Forscher zum Ausdruck bringen, dass bei gleicher Temperaturdifferenz zwischen Körper und Hülle die zwischen ihnen übergehende Wärmemenge von der Temperatur der Hülle abhängt. Ist letztere gleich 0°, so wird die Gleichung

$$w = m(a^t - 1)$$

und wird auch t = 0, so folgt w = 0. Dass aber die Form des Gesetzes unmöglich richtig ist, ergiebt sich nach (II) daraus, dass für den absoluten Nullpunkt die Strahlung eines Körpers wird

$$S = m a^0 = m.$$

De la Provostaye und Desains[1]) haben die Formel durch ganz ähnliche Versuche geprüft; sie finden sie der Form nach richtig, aber a ist keine Constante.

Wilhelmy[2]) weist darauf hin, dass der Ausdruck nicht 0 werde für T = 0 und daher nicht richtig sein könne. Nach einigen interessanten Bemerkungen, in denen er wohl als erster ausführt, dass Emission und Absorption vom umgebenden Medium abhängen müsse, da an der Grenze Brechung und Reflexion eintrete, leitet er aus den Beobachtungen von Dulong und Petit die neue Formel ab

$$w = (t - \vartheta)\, m\, \alpha^t \beta^{\vartheta},$$

wo t die Temperatur des strahlenden, ϑ die des bestrahlten Körpers ist, m, α und β Constante bedeuten. Auch die Zahlen von De la Provostaye und Desains lassen sich durch diesen Ausdruck darstellen, nur erhalten die Constanten andere Werthe. Setzen wir wieder $\vartheta = 0$, so ergiebt sich

$$\text{(III)} \qquad S = m t \alpha^t.$$

Das Gesetz von Dulong und Petit ist nur in einem kleinen Temperaturintervall von etwa 200° C. angenähert richtig. Sobald die Temperatur der Strahlungsquelle gesteigert wird, versagt das Gesetz vollständig, indem es viel zu grosse Werthe der Strahlung ergiebt. So hat Draper[3]) die Ausstrahlung eines electrisch glühenden Platindrahtes, dessen Temperatur aus

1) F. de la Provostaye et P. Desains, Mémoire sur le rayonnement de la chaleur. Ann. chim. et phys. (3) **16**. p. 337—425 (1846).

2) L. Wilhelmy, Ueber das Gesetz der Wärmeabgabe. Pogg. Ann. **84**. p. 119—135 (1851).

3) J. W. Draper, On the production of light by heat. Amer. J. (2) **4**. p. 388—402 (1847), auch Phil. Mag. (3) **30**. p. 345—360 (1847).

seiner Länge ermittelt wurde, mit der Thermosäule gemessen. Aus seinen Angaben berechnet sich, dass die Strahlungen bei 800°, 1200°, 1600° nach der absoluten Scala sich verhalten wie 1 : 4.6 : 20, während sie sich nach dem Gesetz von Dulong und Petit verhalten sollten wie 1 : 21.5 : 462.[1])

Aehnliche Abweichungen würde man auch bei allen neueren viel genaueren Messungen finden. Für das Gesetz ist wohl nur Hopkins eingetreten, während z. B. B. Stewart[2]), Lane[3]), Ericsson[4]), Soret[5]), Narr[6]), Macfarlane[7]) Langley[8]), Rossetti[9]), Rivière[10]), Ferrel[11]) seine Unrichtigkeit zeigen.

Draper hat bei derselben Gelegenheit auch die Helligkeit des vom Platinstreif ausgesandten Lichtes photometrisch nach der Methode von Bouguer gemessen. Aus den optischen und thermischen Messungen hat Dewar[12]) Interpolationsformeln abgeleitet, welche lauten:

$$\text{IV)}\quad \begin{aligned} n^2 S_1 &= 990^0 + n \times 46^0 \text{ (für n = 1, 2, 3..) (gültig von } 990^0 \text{ an)} \\ n^2 S &= 580^0 + 3n \times 46^0 \text{ (für n = 1, 2, 3..) (gültig von } 580^0 \text{ an).} \end{aligned}$$

Hier bedeutet S_1 die sichtbare Gesammtstrahlung, S die thermische Gesammtstrahlung.

51. Der erste, welcher die Wellenlänge in Betracht zieht, ist E. Becquerel[13]). Er erhitzt die Löthstelle eines Thermoelementes aus Platin und Palladium und misst einerseits die Temperatur derselben durch die Stromstärke, andererseits mit dem Photometer die Helligkeit des ausgesandten Lichtes in verschiedenen Farben. Er stellt seine Resultate dar durch die Formel

---

1) J. Stefan, Wien. Ber. **79** B, 2. Abth. p. 391—428 (1879).

2) B. Stewart, Researches on radiant heat. Edinb. Trans. **22**. p. 59—73 (1861).

3) J. H. Lane, Amer. J. (2) **50**. p. 57—74 (1870).

4) J. Ericsson, Contributions to the centennial exhibition 1872, p. 49 *, besprochen von Stefan, l. c. p. 422. Siehe auch: The temperature of the surface of the sun. Nat. **5**. p. 505—507 (1872). Radiation at different temperatures. Nat. **6**. p. 106—108 (1872).

5) J. L. Soret, Comparaison des intensités calorifiques du rayonnement solaire et du rayonnement d'un corps chauffé à la lampe oxhydrique. Arch. sc. phys. et nat. (2) **44**. p. 220—229 (1872), ibid. (2) **45**. p. 252—256 (1872). Note sur le rayonnement calorifique des corps à des températures élevées. ibid. (3) **1**. p. 86—90 (1879).

6) Fr. Narr, Ueber die Erkaltung und Wärmeleitung in Gasen. Pogg. Ann. **142**. p. 123—158 (1872).

7) Donald M'Farlane, Experiments made to determine surface-conductivity for heat in absolute measure. Proc. Roy. Soc. **20**. p. 90—93 (1872).

8) S. P. Langley, On the temperature of the sun. Proc. Amer. Acad. **14**. p. 106—113 (1878).

9) F. Rossetti, siehe weiter unten.

10) Ch. Rivière, Sur la loi du refroidissement. C. R. **95**. p. 452—453 (1882).

11) W. Ferrel, The law of thermal radiation. Amer. J. (3) **38**. p. 3—29 (1889). Auf diese Abhandlung sei besonders hingewiesen.

12) J. Dewar, Determination of high temperatures by means of the refrangibility of the light evolved by fluid or solid substances. Rep. Brit. Ass. 1873, p. 461—466, auch Chem. News **30**. p. 149—150 (1874).

13) E. Becquerel, Recherches sur la détermination des hautes températures au moyen de l'intensité de la lumière émise par les corps incandescents. C. R. **55**. p. 826—829 (1862). Ann. chim. et phys. (3) **68**. p. 49—143 (1863).

(V) $$J = \alpha \left[e^{b(T-\vartheta)} - 1\right],$$

wo T die Temperatur des emittirenden Körpers, ϑ die Temperatur, bei welcher die betreffende Farbe anfängt sichtbar zu werden, α und b zwei Constanten sind, von welchen die erstere von der Wellenlänge abhängt; und zwar ist im sichtbaren Gebiet log α ungefähr umgekehrt proportional zu λ.

Violle[1]) mass auch photometrisch die Intensität des rothen Lichtes, welches vom Platin ausgestrahlt wird, zwischen 800° und 1775°, und meint, die Versuche durch die Formel von Dulong und Petit darstellen zu können, wenn man nur darin a nicht constant annehme, sondern als Function der Temperatur setze. Während nämlich nach Dulong und Petit a = 1,0077 sein sollte, findet er es für 500° gleich 1,0233, für 1000°: 1,0198, für 1500°: 1,0163, für 1775°: 1,0144. Er setzt daher log a = A — Bt, und kommt damit zur Gleichung

(VI) $$\log J = \alpha + \beta t - \gamma t^2.$$

Die Gleichung ist zweifellos sehr falsch; sie ergiebt das Resultat, dass die Intensität einer jeden Farbe nur bis zu einer bestimmten Temperatur wachse, dann wieder abnehme. So würde z. B. das rothe Licht bei 1933° maximale Helligkeit haben.

52. Sehr eingehende Versuche über die Gesammtstrahlung macht Rossetti[2]) mittelst der Thermosäule. Er misst die Strahlung eines mit Wasser oder Quecksilber gefüllten Leslieschen Würfels bis zu 300°, und findet, dass die galvanometrischen Ausschläge, oder angenähert die ausgestrahlte Wärme, dargestellt wird durch

(VII) $$S = m E T^2 (T - \vartheta) - n (T - \vartheta),$$

wo T die absolute Temperatur des strahlenden, ϑ die des bestrahlten Körpers bedeutet. Er bestimmt die Constante E für verschiedene Metalle, die im Bunsenbrenner erhitzt werden. Um die Formel auf ihre Brauchbarkeit bei höherer Temperatur zu prüfen, erhitzt er eine Kupferkugel und findet ihre Temperatur nach seiner Formel zu 760°, welcher Werth sich nahezu ebenso aus einer calorimetrischen Bestimmung ergiebt. Er nimmt daher an, dass die Formel auch für höhere Temperaturen gelte.

Auch das Gesetz von Rossetti hält nicht Stich; es giebt zu kleine Werthe der Strahlung bei höheren Temperaturen, wie das Gesetz von Dulong und Petit zu grosse Werthe giebt. Rivière[3]) hat die Strahlung eines electrisch erhitzten Platindrahtes in einem sehr vollkommenen Vacuum gemessen. Die Temperatur ermittelt er aus dem Widerstand des Drahtes, die ausgestrahlte Wärme ist bei stationärem Zustand gleich der zugeführten Energie, die sich nach dem Jouleschen Gesetz aus Stromstärke und Widerstand berechnet. Er

---

1) J. Violle. Sur la radiation du platine incandescent. C. R. **88**. p. 171—173 (1879).

2) F. Rossetti, Indagini sperimentali sulla temperatura del sole. Atti Acc. Lincei, Mem. (3) **2**. I, p. 169—200 (1878), auch Ann. chim. et phys. (5) **17**. p. 177—229 (1879), Phil. Mag (5) **8**. p. 324—332, 438—449, 537—550 (1879). Siehe ferner: Nuovo Cim. (3) **6**. p. 101—115 (1879), auch J. de Phys. **8**. p. 257—264 (1879).

3) Ch. Rivière, Sur la loi du refroidissement. C. R. **95**. p. 452—453 (1882).

vergleicht die Resultate mit den Gesetzen von Dulong und Petit und von Rossetti:

Temperaturdifferenz	50°	100°	200°	400°	600°	800°	1000°
Strahlung gefunden	38.5	94.8	284	1610	6035	15980	34800
„ nach Dul. u. Pet.	38.4	94.7	298.7	1684	8107	37891	176006
„ nach Rossetti	35.4	93.0	293.6	1164	2904	5808	10168

Ferrel[1]) wirft dem Ausdruck mit Recht vor, dass er sich nicht in zwei Theile zerlegen lasse, welche von dem strahlenden und vom bestrahlten Körper herrühren. — Auch Paschen[2]) findet das Gesetz ungenügend.[3])

53. Inzwischen hatte Stefan[4]) eine neue Gleichung aufgestellt, welche lautet:

$$\text{(VIII)} \qquad S = \sigma(T^4 - T_0^4),$$

wo σ eine vom strahlenden Körper abhängige Constante, T die absolute Temperatur des strahlenden, T_0 die des absorbirenden Körpers bedeutet. Stefan sagt, dass er auf diese Gleichung durch Zahlen von Tyndall[5]) kam, der fand, dass die Emission von glühendem Platin von etwa 525° bis etwa 1200° zunahm von 10,4 bis 122, also um das 11,7fache, während das Verhältniss der absoluten Temperaturen in der vierten Potenz 11,6 giebt. Er prüft nur die Messungen von Dulong und Petit, nachdem er sie corrigirt hat, ebenso die von Provostaye und Desains, und findet, dass sie sich durch sein Gesetz mindestens ebenso gut darstellen lassen, wie durch die Dulong-Petitsche Gleichung. Auch die Beobachtungen von Draper und Ericsson widersprechen nicht der Möglichkeit dieser Beziehung, wenn man die grossen Fehler in ihnen berücksichtigt.

Stefan meint, seine Gleichung gelte für alle Körper; aber das ist nicht der Fall, sie ist für gewöhnliche Körper falsch. Aber sie ist trotzdem ungemein wichtig, weil sie für den schwarzen Körper die Strahlung richtig wiedergiebt. Das hat bald darauf Boltzmann bewiesen, obgleich leider auch er nicht scharf genug hervorgehoben hat, dass sich sein Beweis nur auf die Strahlung schwarzer Körper bezieht. Es ist daher nicht zu verwundern, wenn man immer wieder versucht hat, die Strahlung nicht schwarzer Körper durch die Gleichung von

1) W. Ferrel, Amer. J. (3) **38**. p. 3—29 (1889) p. 11.

2) F. Paschen, Ueber die Gesammtemission glühenden Platins. Wiedem. Ann. **49**. p. 50—68 (1893).

3) R. Mewes bespricht Versuche von Blechynden und Wiebe über die Wärmemenge, welche durch Metallplatten geht, deren beide Seiten auf verschiedener Temperatur gehalten werden. Er findet, dass die Resultate sich durch die Rossettische Gleichung gut darstellen lassen, und will sie theoretisch begründen. (Uebereinstimmung der Beobachtungen von Rossetti, Blechynden und Wiebe mit der theoretischen Wärmetransmissionsformel. J. f. Heizungs- Lüftungs- und Wasserleitungstechnik, 1897, p. 299—303).

4) J. Stefan, Ueber die Beziehung zwischen der Wärmestrahlung und der Temperatur. Wien. Ber. **79** B, 2. Abth., p. 391—428 (1879).

5) J. Tyndall, On luminous and obscure radiation. Phil. Mag. (4) **28**. p. 329—341 (1864), auch Pogg. Ann. **124**. p. 36—53 (1865).

Stefan darzustellen, und da dies nicht ging, neue Strahlungsgleichungen aufsuchte.

54. Bevor ich die Prüfungen des Stefanschen Gesetzes bespreche, will ich die Betrachtungen von Boltzmann[1]) wiedergeben: Nach der electromagnetischen Lichttheorie fand Maxwell, dass Strahlen, welche senkrecht auf eine Flächeneinheit fallen, einen Druck ausüben müssen, welcher gleich der in der Volumeinheit des Aethers vorhandenen Lichtenergie ist.[2]) Denken wir uns einen geschlossenen leeren würfelförmigen Raum mit Wänden, die für Wärmestrahlung undurchlässig sind bei der Temperatur T.

Damit ist stillschweigend angenommen, dass wir es mit der Strahlung eines schwarzen Körpers zu thun haben, da in einem geschlossenen Hohlraum nach Kirchhoff (siehe § 15) nur solche existiren kann.

Bezeichnen wir die in der Volumeinheit des Aethers vorhandene Energie mit ψ (T), so können wir analog den Betrachtungen, nach welchen man in der kinetischen Gastheorie mit Krönig den Druck auf eine Wand berechnet, annehmen, dass $\frac{1}{3}$ des ganzen Druckes auf jede Wand wirke, also den Druck setzen: $f(T) = \frac{1}{3}\,\psi\,(T)$.

Zu einer zweiten Gleichung zwischen f und ψ gelangt Boltzmann auf Grund des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie durch Betrachtung eines umkehrbaren Kreisprocesses, indem er einen Gedankengang von Bartoli[3]) verwendet. Er denkt sich einen Hohlcylinder vom Querschnitt 1 aus schwarzer für die Wärme undurchlässiger Substanz. Der Boden des Cylinders heisse B, die Gegenfläche G; die Mantelfläche des Cylinders soll nur unendlich wenig Wärme enthalten, ebenso ein sich im Cylinder bewegender Stempel S. Der Boden B habe anfangs die Temperatur T_0, S liege am Boden, werde dann aber um die Strecke a, — etwa nach rechts — verschoben. Dazu ist eine Arbeit $a f(T_0)$ nöthig und ferner füllt sich der Raum zwischen B und S mit Strahlung, welche die Energie $a\,\psi(T_0)$ enthält; beide Energieen werden von B geliefert. Nun denken wir uns S von B durch einen anderen Stempel abgesperrt, S noch verschoben um x, wobei sich der Zustand adiabatisch ändert, so dass $d\,[(a+x)\,\psi(T)] = -f(T)\,dx$. Die dabei links von S entstandene Temperatur T soll von Anfang an schon rechts vorhanden gewesen

1) L. Boltzmann, Ableitung des Stefanschen Gesetzes, betreffend die Abhängigkeit der Wärmestrahlung von der Temperatur aus der electromagnetischen Lichttheorie. Wied. Ann. **22**. p. 291—294 (1884). Siehe auch Wied. Ann. **22**. p. 31—39 (1884).

2) In Bezug auf diesen Druck siehe: P. Lebedew, Ueber die abstossende Kraft strahlender Körper. Wiedem. Ann. **45**. p. 292—297 (1892). Rapports Congrés internat. de Physique, 1900, Paris bei Gauthier-Villars, Vol. II, p. 133—140. Ch. Guillaume, Application du principe de Doppler à l'énergie des radiations. J. de Phys, (3) **4**. p. 24—29 (1895). Lord Rayleigh, Note on the pressure of radiation showing an apparent failure of the usual electromagnetic equations. Phil. Mag. (5) **45**. p. 522—525 (1898). P. Lebedew, Untersuchungen über die Druckkräfte des Lichtes. Drudes Ann. **6**. p. 433—458 (1901).

3) A. Bartoli, Sopra i movimenti prodotti dalla luce e dal colore. Florenz bei Le Monnier 1876. *

sein. Alle rechts von S durch Volumverkleinerung und Arbeitsleistung entstandene Wärme, nämlich $(a+x)[\psi(T)+f(T)]$ soll von G aufgenommen sein. Da dieser Process umkehrbar ist, folgt aus dem zweiten Hauptsatz

$$\frac{(a+x)[\psi(T)+f(T)]}{T}=\frac{a[\psi(T_0)+f(T_0)]}{T_0}=C.$$

Nimmt man a und T_0, also auch C constant, x und T als Veränderliche, und addirt auf beiden Seiten $d[(a+x)f(T)]$, so ergiebt sich

$$\psi(T)\,dT+f(T)\,dT=T\,d\,f(T).$$

Setzen wir hier, wie oben abgeleitet, $f(T)=\frac{1}{3}\psi(T)$, so erhalten wir

$$\frac{4}{3}\psi(T)\,dT=\frac{1}{3}T\,d\psi(T),\quad \frac{d\psi(T)}{\psi(T)}=4\frac{dT}{T},\quad \psi=\sigma T^4;$$

damit sind wir zum Stefanschen Gesetz gelangt.

Galitzine[1]) hat die Gleichung $f=\frac{1}{3}\psi$ auf andere Weise abgeleitet, ebenso die zweite Gleichung aus verschiedenen Kreisprocessen erhalten, so dass auch er zur Stefanschen Gleichung kommt. Auch Planck[2]) wird zu demselben Gesetze geführt, indem er die Wärmestrahlung rein electromagnetisch behandelt, die strahlenden Theilchen als Oscillatoren oder Resonatoren betrachtet. Dabei findet sich, dass die Gesammtstrahlung der vierten Potenz eines Parameters proportional ist, welcher sich dann als absolute Temperatur ergiebt. Auch Wien[3]) erhält das Gesetz auf theoretischem Wege.

55. Jedenfalls können wir danach das Stefansche Gesetz als wohl begründet ansehen; aber es gilt eben nur für die Gesammtemission schwarzer Körper. Mittelst des Kirchhoffschen Satzes können wir dann aber sofort schliessen, dass es für nicht schwarze Körper nicht gelten kann; denn wir haben ja (vergl. § 26).

$$\frac{E}{A}=e \text{ oder } \frac{E}{1-R-D}=e.$$

Da aus zahlreichen älteren und neueren Versuchen bekannt ist, dass das Reflexionsvermögen R der Körper und die Diathermansie D von der Temperatur abhängt, so kann unmöglich E die gleiche Function der Temperatur sein, wie e. Das hat vielleicht zuerst Schleiermacher[4]) hervorgehoben. Es scheint, dass für die meisten Körper R mit der Temperatur zunimmt, D abnimmt, daraus würde ohne weiteres folgen, dass E schneller mit der Temperatur wachsen muss, als e, d. h. wenn wir E durch eine Potenz von T darstellen, muss diese Potenz höher als 4 sein. Je mehr sich die Strahlungsquelle aber einem schwarzen Körper nähert, desto genauer wird die Potenz gleich 4 werden.

1) B. Galitzine, Ueber strahlende Energie. Wiedem. Ann. **47.** p. 479—495 (1892).

2) M. Planck, Ueber irreversible Strahlungsvorgänge. Ann. d. Phys. 1. p. 69—122 (1899), siehe p. 111, Gleichung 52 und p. 115. Auch Berl. Ber. 1897, 1898, 1899.

3) W. Wien, Temperatur und Entropie der Strahlung. Wiedem. Ann. **52.** p. 132—165 (1894), s. p. 155.

4) A. Schleiermacher, Ueber die Abhängigkeit der Wärmestrahlung von der Temperatur und das Stefansche Gesetz. Wiedem. Ann. **26.** p. 287—308 (1885).

Diese Schlüsse, die von der Erfahrung gut bestätigt werden, sind nach Aufstellung des Stefanschen Gesetzes nicht gezogen worden und sind auch wohl heute noch nicht allgemein bekannt; sie erklären aber, warum einzelne Beobachter das Stefansche Gesetz ziemlich richtig, andere dasselbe sehr falsch fanden. Das hing eben immer von der Natur der Strahlungsquelle ab.

Stefan hatte die Versuche von Dulong und Petit als genügend durch sein Gesetz dargestellt betrachtet; Ferrel[1]) aber zeigt, dass man ebenso guten Anschluss bekommt, wenn man $S = \sigma T^{4.2}$ setzt. Die Versuche von Rossetti werden viel besser durch die 4.2 — te Potenz wiedergegeben. Die oben citirten Versuche von Rivière bestätigen nicht das Stefansche Gesetz: berechnet man z. B. aus den Angaben für 100⁰, 500⁰ und 1000⁰ die Constante σ, so findet man (abgesehen von einer Potenz von 10) die Werthe 59, 86, 139, d. h. die Strahlung wächst schneller, als die vierte Potenz der Temperatur, eher wie die fünfte Potenz.

Graetz[2]) hat sorgfältige Versuche über die Abkühlung von Thermometern nach der Methode von Dulong und Petit, aber mit vollständigem Vacuum ausgeführt. Die Temperaturen gehen nur bis zu 255⁰ C., die Versuche sind daher wenig geeignet zu einer Prüfung; immerhin findet Graetz, dass das Dulong-Petitsche Gesetz nicht genügt, das Stefansche viel besser; aber Ferrel[3]) berechnet, dass der Exponent sich für niedrige Temperatur zu 3.90, für höhere zu 4.16 ergiebt.

Es sind dann zahlreiche Messungen bei viel höherer Temperatur gemacht, indem Platin oder Kohlenfäden durch den Strom erwärmt wurden, und die entwickelte Wärme aus dem Jouleschen Gesetz berechnet, die Strahlung mit Thermosäule oder Photometer gemessen wurde. Die meisten dieser Versuche sind nicht gerade zu dem Zweck gemacht, das Strahlungsgesetz zu ermitteln und enthalten theils nicht alle nöthigen Vorsichtsmaassregeln, theils nicht die zur Berechnung nöthigen Daten. Es seien hier nur erwähnt: Sir W. Siemens[4]), der seine Beobachtungen durch ein besonderes Gesetz darstellt; Abney und Festing[5]) geben an, die Strahlung bei Glühlampen und Platindrähten wachse proportional einer Potenz der Temperatur. Bottomley[6]) findet, das Stefansche

3) W. Ferrel, Amer. J. (3) **38.** p. 3—29 (1889), siehe p. 6 und 11.

4) L. Graetz, Ueber das Gesetz der Wärmestrahlung und das absolute Emissionsvermögen des Glases. Wiedem. Ann. **11.** p. 913—930 (1880).

5) W. Ferrel, Amer. J. (3) **38.** p. 3—29 (1889), siehe p. 17.

6) Sir W. Siemens, On the dependence of radiation on temperature. Proc. Roy. Soc. **35.** p. 166—177 (1883). Some of the questions involved in solar physics. Proc. Roy. Instit. **10.** p. 315—321 (1884).

7) W. d. W. Abney and Col. Festing, An investigation into the relations between radiation energy and temperature. Phil. Mag. (5) **16.** p. 224—229 (1883). Siehe auch Proc. Roy. Soc. **37.** p. 157—173 (1884), Proc. Roy. Soc. **43.** p. 247—263 (1887).

8) J. F. Bottomley, On radiation of heat from the same surface at different temperature. Nat. **33.** p. 85—86 (1885). On thermal radiation in absolute measure. Proc. Roy. Soc. **42.** p. 357—359 (1887); Phil. Trans. **178** A. p. 429—450 (1887). On radiation from dull and bright surfaces. Proc. Roy. Soc. **42.** p. 433—437 (1887). Thermal radiation in absolute measure. Proc. Roy. Soc. **52.** p. 162—163 (1892); Phil. Trans. **184** A. p. 591—616 (1892).

Gesetz stimme gar nicht, bis zu 600° gebe es zu kleine Werthe, darüber zu grosse. Schleiermacher[1]) lässt auch einen Platindraht in einer Glasröhre im Vacuum strahlen, misst die ausgestrahlte Wärme durch Stromstärke und Widerstand. Die Versuche gehen bis zur Temperatur 900°, ihre Resultate stimmen durchaus nicht mit dem Stefanschen Gesetz. In zwei Versuchsreihen sind die Drähte blank und hier wächst die Strahlung viel stärker, als mit der vierten Potenz der Temperatur; in der dritten Reihe ist der Draht mit Kupferoxyd überzogen; hier wächst die Strahlung anfangs langsamer als das Stefansche Gesetz angiebt, bei höherer Temperatur aber schneller. Die Abweichungen sind indessen viel kleiner, als beim blanken Platindraht; das stimmt überein mit der schon von andern beobachteten Thatsache, dass die Strahlung des Kupferoxyds der des schwarzen Körpers näher steht, als die des blanken Platins.

Edler[2]) lässt Russ, Zinkweiss, Eisenoxyd strahlen, — Russ bis 182°, Zinkweiss bis 265°, Eisenoxyd bis 445°, — und misst die Strahlung mit Thermosäule; sie wächst stets schneller, als das Stefansche Gesetz erwarten lässt. Le Conte Stevens[3]) macht (übrigens wohl wenig zuverlässige) Messungen über die Strahlung einer Eisenplatte, die ergeben, dass die Strahlung schwächer wächst, als nach Stefan.

56. Ausserordentlich sorgfältige Beobachtungen, — zweifellos die besten, welche bisher an nicht schwarzen Körpern ausgeführt sind, — verdankt man Paschen.[4]) Ein Platinblech von 0.1 mm Dicke wird zusammengefaltet und ein Thermoelement aus Platin und Platin-Rhodium, dessen Löthstelle 0,1 bis 0.2 mm dick und 0.2 mm breit ist, wird zwischen die Bleche geschoben. Das Blech wird durch einen Strom von Accumulatoren erhitzt. Dabei tritt zwar der Uebelstand auf, dass ein Theil das Erhitzungsstromes sich durch den Thermostromkreis ausgleicht, aber das lässt sich eliminiren, indem man den Erhitzungsstrom umkehrt. Ferner kann man für möglich halten, dass das Thermoelement die Temperatur des Blechs grade an der Beobachtungsstelle erniedrigt, weil das Blech hier dicker wird, und weil die Drähte des Elementes etwas Wärme ableiten. Paschen nimmt daher bei anderen Versuchen das Blech vierfach, erhält aber die gleichen Resultate, so dass seine Temperaturangaben zuverlässig erscheinen. Die Gesammtstrahlung wird mit Hülfe des Bolometers gemessen, die Temperaturen reichen von 100° C. bis 1450° C.

---

1) A. Schleiermacher, Ueber die Abhängigkeit der Wärmestrahlung von der Temperatur und das Stefansche Gesetz. Wiedem. Ann. **26**. p. 287—308 (1885). Siehe auch: Ueber die Wärmeleitung der Gase, Wiedem. Ann. **34**. p. 623—646 (1888), wo auf p. 630 und 631 zwei weitere Messungsreihen gegeben werden, die auch nicht mit dem Stefanschen Gesetz stimmen.

2) J. Edler, Untersuchungen über die Abhängigkeit der Strahlung der Wärme und der Absorption derselben durch Glimmerplatten von der Temperatur. Wiedem. Ann. **40**. p. 531—560 (1890).

3) W. Le Conte Stevens, An experimental comparison of formulae for total radiation between 15° C and 110° C. Amer. J. (3) **44**. p. 431—443 (1892).

4) F. Paschen, Ueber die Gesammtemission glühenden Platins. Wiedem. Ann. **49**. p. 50—68 (1893).

Das Stefansche Gesetz stimmt gar nicht, wie folgende Tabelle zeigt, welche die Werthe $\sigma \times 10^{11}$ nach den Beobachtungen enthält, eine Grösse, die constant sein soll:

Temp.	100	200	400	600	800	1000	1200	1400	1450
$\sigma \times 10^{11}$	4.15	5.21	8.85	13.99	20.10	26.05	31.56	37.92	39.17

Also die Strahlung wächst viel schneller, als mit der vierten Potenz, und wie ein Vergleich mit den Angaben Schleiermachers und Bottomleys zeigt, auch schneller als diese fanden. Den Grund dafür werden wir nachher erkennen.

Paschen berusst dann den Platinstreif schwach, so dass er jedenfalls noch nicht als schwarzer Körper strahlt; man kann dann nur bis 500° C. gehen, da sonst der Russ verbrennt. Dabei findet sich:

Temperatur	100	200	300	400	492
$\sigma \times 10^{10}$	14.73	18.39	21.88	24.00	25.78

Man erkennt daraus, dass die Strahlung erheblich grösser ist, und weniger schnell steigt, das Stefansche Gesetz also besser passt.

Wilson und Gray messen im Jahre 1894 die Gesammtstrahlung von Platin; diese Arbeit will ich nachher besprechen, hier eine von 1895.[1]) In dieser wird zur Messung ein Radiomikrometer (siehe Bd. I, § 584, 585) benutzt, welches von beiden Seiten bestrahlt wird, also ein Differentialinstrument, und die Strahlung des Platins wird durch die einer Normallampe ausgeglichen. Die Temperaturmessung beruht auf der Ausdehnung des Platinstreifens. Es wird blankes und mit schwarzem Kupferoxyd überzogenes Blech verwandt. Die Strahlung folgt nicht dem Stefanschen Gesetz, sondern wächst etwa nach der 3.4-ten Potenz, doch stellen die Verfasser eine besondere Strahlungsgleichung auf. Das geschwärzte Blech strahlt viel stärker, aber die Strahlung wächst langsamer; so ist das Verhältniss beider bei 600° der absoluten Scala: 6.62, bei 1000°: 4.39, bei 1200°: 3.83.

Eine noch viel eingehendere Untersuchung über die Potenz der Temperatur, nach welcher die Gesammtstrahlung fortschreitet, hat wiederum Paschen[2]) geliefert. Er misst die mittelst Flussspathprisma spectral zerlegte Strahlung bolometrisch, wobei als Strahlungsquelle wieder das electrisch geglühte Platinblech dient, welches blank, berusst oder mit Kupferoxyd überzogen ist. Ferner werden in Glasröhren im Vacuum eingeschlossene Kohlestäbe zum Glühen gebracht. Die erreichten Temperaturen sind: bei Russ 420° C., bei Kupferoxyd 914° C., bei Kohlen 1300° C., bei Platin 1367° C., bei Eisenoxyd 1124° C. Aus den Messungen lässt sich in nachher (siehe § 71) zu besprechender Weise

1) W. E. Wilson and P. L. Gray, On the temperature of the carbons of the electric arc; with a note on the temperature of the sun. Proc. Roy. Soc. **58.** p. 24—38 (1895).

2) F. Paschen, Ueber Gesetzmässigkeiten in den Spectren fester Körper. Wiedem. Ann. **58.** p. 455—492 (1896), Wiedem. Ann. **60.** p. 662—723 (1897). Siehe auch Gött. Nachr. 1895.

die Potenz für die Gesammtstrahlung ermitteln. Es findet sich: Für Eisenoxyd 4.609[1]), für Kupferoxyd 4.560[2]), für Platin 5.423[3]), für Russ 4.528[4]), für die Kohlestäbe[5]) in Glasröhren 4.00 bis 4.25, für Kohle in freier Luft: 4.57.

Paschen berechnet hier auch für seine früheren Beobachtungen von 1893 (siehe oben) die entsprechenden Potenzen und findet für Russ 4.532[6]), für Platin 5.425[7]), also in vortrefflicher Uebereinstimmung mit den jetzigen Zahlen.

57. Lummer und Kurlbaum[8]) stellen sich einen Kasten aus Platin her, in dessen Innerem das Thermoelement sich befindet, während das Aeussere des electrisch erhitzten Kastens strahlt. Die Strahlung wird mit Bolometer gemessen. die Temperatur geht von 220° bis 1500° C. Bei einem anderen Versuch ist der Kasten mit Eisenoxyd überzogen, die Temperatur steigt von 380° bis 1200° C. Es wird der Quotient aus der gemessenen Strahlung und der Differenz der vierten Potenzen der absoluten Temperaturen des strahlenden Körpers und des Bolometers berechnet, d. h. die Constante σ des Stefanschen Gesetzes. Dieselbe steigt bei Platin von 4.28 bis 19.64, bei Eisenoxyd von 33.1 bis 65.3 (in willkürlichen Einheiten), während sie für einen schwarzen Körper, der gleichzeitig untersucht wurde, constant und gleich etwa 109 ist. In einer späteren Arbeit verwenden Lummmer und Pringsheim[9]) denselben Platinkasten, der sich unter einer innen geschwärzten doppelwandigen Metallglocke befindet, durch welche Wasser fliesst. Es sollen dadurch Luftströmungen und ungleichmässige Kühlung verhindert werden, während die innere Schwärzung verhindern soll, dass von den Wänden der Glocke Strahlen reflectirt und damit das Blech in einen schwarzen Körper verwandelt wird. Es findet sich zwischen den absoluten Temperaturen 802° und 1845° die Strahlung ziemlich genau proportional der fünften Potenz, genauer vielleicht der 4.85ten Potenz der absoluten Temperatur. Diese Zahl ist übrigens nach der Methode von Paschen aus der Energievertheilung der spectral zerlegten Strahlung abgeleitet.

58. Damit sind alle wesentlichen Untersuchungen aufgeführt, die gegen die Gültigkeit des Stefanschen Gesetzes für alle Körper sprechen. Aber es

1) Wiedem. Ann. **58**. p. 491. Diese Zahl für Eisenoxyd ist bestätigt durch spätere Versuche von Lummer und Kurlbaum (Verh. Phys. Ges. **17**. p. 110 (1898) und Rapport, Paris, Vol. II, p. 76), welche finden, dass die Gesammtstrahlung mit der 4.5ten Potenz der Temperatur fortschreitet.

2) Wiedem. Ann. **60**. p. 673.

3) Wiedem. Ann. **60**. p. 697.

4) Wiedem. Ann. **60**. p. 679.

5) Wiedem. Ann. **60**. p. 705.

6) Wiedem. Ann. **60**. p. 684.

7) Wiedem. Ann. **60**. p. 704.

8) O. Lummer und F. Kurlbaum, Der electrisch geglühte „absolut schwarze" Körper und seine Temperaturmessung. Verh. Phys. Ges. Berlin **17**. p. 106—111 (1898).

9) O. Lummer und E. Pringsheim, Die Vertheilung der Energie im Spectrum des schwarzen Körpers und des blanken Platins. Verh. deutsche Phys. Ges. **1**. p. 215—230 (1899). Siehe auch F. Kurlbaum, Ueber die neue Platinlichteinheit der physikalisch-technischen Reichsanstalt. Verh. physik. Ges. Berlin, **14**. p. 56—70 (1895), wo der Apparat abgebildet ist.

liegen zwei Arbeiten vor, welche dies Gesetz als richtig ergeben haben. Die erste ist von Schneebeli[1]) ausgeführt: in einem Ofen wird die Porzellankugel eines Luftthermometers erhitzt, und aus dem Luftvolumen die Temperatur ermittelt. In der Wand des Ofens ist ein Loch, in welches eine Eisenröhre gesteckt ist, die vorn durch eine Klappe verschlossen ist; bei Oeffnen der Klappe sieht man durch das Rohr auf das glühende Porzellangefäss. Die Strahlung wurde nun durch ein rohes Bolometer aus Staniol gemessen. Zwei Versuchsreihen gaben folgende Werthe von σ in willkürlichen Einheiten:

T.	379	586	719	854	1007	871	1013	1097	1177
σ	9.2	10.2	10.5	10.9	10.6	71.0	71.6	71.5	73.5

Schneebeli zieht aus den Zahlen den Schluss, das Stefansche Gesetz sei erfüllt; dazu ist Folgendes zu bemerken: die Zahlen sind nicht ganz constant, sondern steigen offenbar etwas, d. h. die Strahlung wächst etwas stärker, als mit der vierten Potenz. Dazu kommt noch, dass der Autor selbst angiebt, bei Oeffnen der Klappe sei stets eine Abkühlung eingetreten, wie das Luftthermometer anzeigte, eine desto stärkere, je höher die Temperatur war. Es ist klar, dass die strahlende Wand sich mehr abkühlt, als der Luftinhalt der Kugel, dass also die Strahlung ohne diese Fehlerquelle noch schneller gewachsen wäre, die vierte Potenz noch schlechter gepasst hätte. Der Haupteinwand aber, den man gegen die Deutung des Schneebelischen Versuches, als habe er die Strahlung eines Porzellanstückes gemessen, machen muss, ist, dass er einen Körper in erhitztem geschlossenem Hohlraum strahlen liess, so dass er die Strahlung eines schwarzen Körpers wenigstens annähernd gemessen hat. Dem entspricht es denn auch, dass er das Stefansche Gesetz so nahe richtig fand, denn wie wir noch besprechen werden, ist es für schwarze Körper zweifellos richtig.

Einen ganz ähnlichen Fall finden wir in einer Untersuchung von Wilson und Gray[2]). Während die Autoren 1895 fanden, dass das Stefansche Gesetz für die Strahlung eines glühenden Platinstreifens nicht gilt, hatten sie 1894 bei ganz analogen Versuchen den Schluss gezogen, das Gesetz gelte. Sie hatten damals über den Platinstreifen einen Metallkasten gesetzt, um Luftströmungen auszuschliessen, wie Lummer und Kurlbaum die Glocke, und hatten dadurch, ohne es zu ahnen, die Strahlung derjenigen eines schwarzen Körpers ähnlich gemacht. — Später misst Wilson[3]) die Strahlung eines glühenden Graphittiegels zwischen 466° der absoluten Scala und 1317°. Bei zwei Versuchsreihen findet er die 4-te resp. 4. 3-te Potenz. Es ist hier offenbar auch nahezu ein schwarzer Körper verwirklicht.

1) H. Schneebeli, Untersuchungen im Gebiet der strahlenden Wärme. Wiedem. Ann. 22. p. 430—438 (1884).

2) W. E. Wilson and P. L. Gray, Experimental investigation on the effective temperature of the sun. Proc. Roy. Soc. 55. p. 250—251 (1894), Phil. Trans. 185 a. p. 361—395 (1894).

3) W. E. Wilson, Radiation from a perfect radiator. Astrophys. J. 10. p. 80—86 (1899).

59. Fassen wir alle diese Beobachtungen zusammen, so ergiebt sich als völlig sicher gestellte Consequenz, dass das Stefansche Gesetz nicht, wie Stefan glaubte, für alle Körper gilt. Es könnte danach zweifelhaft erscheinen, ob überhaupt die Gesammtstrahlung allgemein mit einer Potenz der Temperatur fortschreitet, aber das nachgewiesen zu haben, ist ein Hauptverdienst der Paschenschen Arbeiten. Die Potenz nähert sich um so mehr der vierten, je mehr der Körper sich einem schwarzen nähert, oder je vollständiger er in eine gleich temperirte oder spiegelnde Hülle eingeschlossen ist. Aus diesem Grunde haben die Untersuchungen von Wilson, Wilson und Gray, Schneebeli, Paschen für Kohle in Glashüllen, von Schleiermacher für Platin in Glashülle u. s. w. für die Potenz von T Zahlen ergeben, die der 4 mehr oder weniger nahe kommen, während im Freien strahlende Körper fast in allen Fällen grössere Werthe des Exponenten geliefert haben.

Die genauen Zahlen für einzelne Körper haben vorläufig wenig Interesse; dazu müssen sehr viel mehr Körper untersucht sein, so dass sich eine Beziehung zwischen diesen Exponenten und anderen Constanten der Stoffe untersuchen lassen. Ob z. B. der Exponent für Platin 5.4 nach Paschen oder 5 nach Lummer und Pringsheim ist, scheint mir irrelevant, auch die Unrichtigkeit einer der Zahlen noch keineswegs entschieden. Beide Versuchsreihen sind mit grosser Sorgfalt angestellt; während aber Lummer und seine Mitarbeiter die gewaltigen Hülfsmittel der Reichsanstalt zur Verfügung hatten, fällt bei Paschen die höchst sorgsame Arbeit, die Jahre lange Uebung und das ausserordentlich reiche Beobachtungsmaterial sehr ins Gewicht. Ich sehe aber auch nicht einmal, wie es Lummer zu thun scheint[1]), einen zweifellosen Widerspruch in den Resultaten, der auf Fehler auf der einen oder anderen Seite schliessen liesse; die Versuchsbedingungen und das Material ist verschieden, und es scheint mir sehr gut möglich, dass verschiedenes Platinblech je nach seiner Reinheit und Oberflächen-Beschaffenheit und je nach der Aufstellung in freier Luft oder in einem Gehäuse so weit verschieden strahlen kann, wie es hier gefunden ist.

60. Die Prüfung der Stefanschen Gleichung hat uns bis zum Jahre 1900 geführt; wir müssen jetzt wieder zurückgehen, um die weiteren Versuche zur Aufstellung einer Strahlungsformel zu besprechen, denn da die Stefansche Formel sich nicht bewährte, ihre wahre Bedeutung für den schwarzen Körper nicht erkannt war, ging das Suchen nach einer besseren Gleichung weiter.

Violle[2]) beobachtet die Strahlung von Platin, welches sich in Tiegeln in einem Perrotschen Ofen befindet. Die Temperaturen (775° bis 1775° C.) werden durch Schmelzpunkte verschiedener Metalle ermittelt, und es wird durch photometrische Vergleichung mit einer Carcel-Lampe die Helligkeit in

1) O. Lummer, Le rayonnement des corps noirs. Rapport au Congrès internat. de Physique 1900, Paris bei Gauthier-Villars, Vol. II, p. 51—99, siehe p. 70.

2) J. Violle, Intensités lumineuses des radiations émises par le platine incandescent. C. R. **92**. p. 866—868 (1881).

vier Spectralregionen, bei $\lambda = 656\ \mu\mu$, $589\ \mu\mu$, $535\ \mu\mu$, $482\ \mu\mu$, gemessen. Es finden sich folgende Werthe:

	$656\ \mu\mu$	589	535	482
775°	0.0030	0.0006	0.0003	—
954°	0.0154	0.0111	0.0072(?)	—
1045°	0.0505	0.0402	0.0265	0.016
1500°	2.371	2.417	2.198	1.894
1775°	7.829	8.932	9.759	12.16

Diese Zahlen werden dargestellt durch die Gleichung:

$$\text{(IX)} \qquad J = m T^3 (1 + \varepsilon \alpha^{-T})^T,$$

wo T die absolute Temperatur bedeutet, m, ε, α Constante sind.

Kurz darauf schlägt Violle[1]) eine andere Formel vor

$$\text{(X)} \qquad J = m T b^{T^2} a^T,$$

wo m eine Constante, $b = 0.9999938$, $a = 1.03550 - 13\lambda$ ist. Dieselbe Gleichung soll auch die Gesammtstrahlung darstellen, z. B. den Bestimmungen von Dulong und Petit genügen, wenn man $a = 1.01161$ setzt.

Sir W. Siemens[2]) leitet aus sehr ungenügenden Versuchen an glühendem Platindraht ab

$$\text{(XI)} \qquad S = M t^2 + \varphi t,$$

wo M von der strahlenden Substanz abhängen soll, φ nicht näher definirt ist.

Garbe[3]) bestimmt das Verhältniss der Intensität der Strahlung einer Spectralregion zu der Gesammtstrahlung bei verschiedenen Temperaturen, indem er fälschlich annimmt, die Temperatur müsse dabei herausfallen. Er benutzt eine Glühlampe, deren Gesammtenergie x electrisch bestimmt wird, während die optische Intensität y für verschiedene Spectralregionen photometrisch gemessen wird. Er findet

$$\text{(XII)} \qquad y = a (x - b)^c,$$

wo für $\lambda = 0.4\,\mu : a = 0.00000075$, für $\lambda = 0.5\,\mu : 0.000359$, für $\lambda = 0.6\,\mu$: 0.00303, für $\lambda = 0.7\,\mu : 0.00702$ ist, $b = \frac{1.12}{\lambda}$, $c = 1 + \frac{0.52}{\lambda}$.

Es folgen zeitlich die drei vollständigen Strahlungsgesetze von Kövesligethy, Michelson und Weber, welche die Strahlung als Function der Wellenlänge und Temperatur geben; ich will sie erst später besprechen, zunächst die unvollständigen Formeln anführen.

Edler[4]) leitet aus seinen schon vorhin erwähnten Versuchen, bei welchen

---

1) J. Violle, Sur la loi du rayonnement. C. R. **92**. p. 1204—1206 (1881). Vergl. C. R. **105**. p. 163—165 (1887).

2) Sir W. Siemens, On the dependence of radiation on temperature. Proc. Roy. Soc. **35**. p. 166—177 (1883).

3) P. Garbe, Recherches expérimentales sur le rayonnement. J. de Phys. (2) **5**. p. 245—258 (1886).

4) J. Edler, Untersuchungen über die Abhängigkeit der Strahlung der Wärme und der Absorption derselben durch Glimmerplatten von der Temperatur. Wiedem. Ann. **40**. p. 531—560 (1890).

ein Thermoelement strahlt, eine Thermosäule die Strahlung empfängt, die Gleichung ab

(XIII) $$S = k(T_1 - T_0)\, e^{\alpha(T_1 - T_0)},$$

wo k und α Constante, T_1 die absolute Temperatur des strahlenden, T_0 die des bestrahlten Körpers bedeutet.

Le Chatelier[1]) will die Intensität des rothen Lichtes als Function der Temperatur messen. Er definirt das Emissionsvermögen als das Verhältniss der Strahlung des Körpers zu der eines schwarzen Körpers, oder, wie er es nicht ganz richtig ausdrückt, als das Verhältniss der Strahlung des Körpers, wenn er sich in kalter Hülle befindet (es sollte hinzugesetzt sein, welche nichts reflectirt), zu der Strahlung, welche er in einer ihm gleich heissen Hülle aussendet. Er benutzt dann die Bemerkung von Kirchhoff über die Eigenschaft eines Hohlraumes, als schwarzer Körper zu strahlen, bohrt in die zu untersuchenden Körper Löcher und vergleicht die Strahlung der Oberfläche mit der aus dem Loch. Dabei findet er fälschlich, dass für Kohle und Eisenoxyd bei 1300° C. das Verhältniss der Strahlungen 1 sei, sie also wie schwarze Körper strahlen, während für Palladium das Verhältniss 0.6 ist, für mattes Platin 0.4, für polirtes Platin und weissen Thon 0.25, für Magnesia 0.1.

Er misst nun die Strahlung des rothen Lichtes für Eisenoxyd und Platin, mit denen er ein Thermoelement überzieht, um die Temperatur der Strahlungsquelle zu erhalten. Die Strahlen gehen durch absorbirende Gläser, die mit Oxyden von Eisen, Kupfer, Mangan und Nickel gefärbt sind, endlich durch ein rothes Glas; die Intensität wird dann photometrisch gemessen. Er findet für Eisenoxyd und Platin folgende Werthe:

Temperatur	600°	800°	1000°	1200°	1400°	1600°	1800°
Eisenoxyd	0.00003	0.003	0.08	0.65	3.40	12.6	39.00
Platin	0.00001	0.00125	0.03	0.26	1.41	5.62	17.00

Diese Zahlen werden dargestellt durch die Gleichung

(XIV) $$J = 10^{6.7}\, T^{-\frac{3210}{T}}$$

Diese Gleichung verwerthet er, um für verschiedene Lichtquellen die Temperatur aus der Intensität zu ermitteln, und kommt zu ziemlich guten Resultaten; so ergiebt sich für die Glühlampe 1800°, für die Bogenlampe 4100°.

Ferner ist noch eine Formel von Wilson und Gray[2]) nach Messungen an glühendem Platin anzuführen. Sie lautet

(XV) $$S = a(T_1^3 - T_0^3) + b(T_1^4 - T_0^4).$$

1) H. Le Chatelier, Sur la mesure optique des températures élevées. J. de Phys. (3) 1. p. 185—205 (1892). Siehe auch: C. R. **114**. p. 214—216, 470—473, 737—739 (1892). Ueber die Richtigkeit der Methode und Resultate hat sich eine Polemik entwickelt. Siehe dazu: J. Violle, C. R. **114**. p. 734—736 (1892); J. de Phys. (3) 1. p. 298—301 (1892). — H. Becquerel, C. R. **114**. p. 255—257, 390—392 (1892). — Le Chatelier, C. R. **114**. p. 340—343 (1892). — J. Crova, C. R. **114**. p. 941—942 (1892).

2) W. E. Wilson and P. L. Gray, On the temperature of the carbons of the electric arc; with a note on the temperature of the sun. Proc. Roy. Soc. **58**. p. 24—38 (1895).

wo a und b Constante sind, T_1 die absolute Temperatur der Quelle, T_0 die des Empfängers ist. Wie man erkennt, wächst nach dieser Gleichung die Strahlung etwas langsamer, als nach Stefan, wie es auch die Autoren angeben.

In einer russisch geschriebenen und mir daher nicht verständlichen Abhandlung hat Tereschin[1]) eine Formel für die Gesammtstrahlung aufgestellt:

$$\text{(XVI)} \qquad S = B e^{nT^2}(T^4 - T_0^4),$$

welche die Strahlung des Platins gut darstellen soll nach eigenen Beobachtungen und nach denen von Bottomley, Rossetti, Nichols, wenn man n verschiedene Werthe für die verschiedenen Beobachter giebt, nämlich in der angeführten Reihenfolge: 4×10^{-7}, 9×10^{-7}, 8.8×10^{-7}, 7×10^{-7}.

Petavel[2]) misst die Gesammtstrahlung eines electrisch geglühten Platindrahtes, der in einem Metallrohr ausgespannt ist, welches durch Wasser auf constanter Temperatur gehalten wird. Das Bolometer befindet sich im Vacuum, zu welchem die Strahlen durch eine Quarzplatte gelangen. Die Resultate stimmen sehr genau mit denen von Paschen überein; sie werden nicht dargestellt durch die Gleichungen von Stefan, Dulong und Petit, Rossetti, während die Webersche Gleichung zwischen 400° und 800° gut passt. Petavel untersucht auch den Einfluss des umgebenden Gases auf die Emission. — Endlich misst er photometrisch die Helligkeit b (intrinsic brilliancy) des ausgestrahlten Lichtes, und findet die Gleichung

$$(t - 400) = 889.6 \sqrt[6.9]{b}.$$

Folgende Tabelle zeigt den Anschluss dieser Gleichung an die Beobachtungen:

Temp. beob.	1036	1076	1140	1189	1132	1240	1286	1360	1500	1500	1779	1779
b	0.0677	0.131	0.250	0.437	0.231	0.735	1.14	1.96	4.15	4.95	20.53	1800
Temp. berech.	1002	1063	1128	1189	1119	1251	1307	1381	1509	1500	1766	

Für den positiven Krater der Bogenlampe fand sich b : 11000, daraus seine Temperatur 3830°.

ZWEITER ABSCHNITT.

Vollständige Strahlungsformeln.

61. Wir kommen nun zu den Ausdrücken, welche die Intensität als Function der Wellenlänge und Temperatur darstellen, also den wirklichen Ausdrücken der Grösse J von Kirchhoff. W. Michelson[3]) denkt sich, jedes Theilchen eines festen Körpers führe Bewegungen derart aus, dass es eine Kugel vom Radius ϱ nicht verlässt. Er berechnet die Wahrscheinlichkeit, dass

1) C. Tereschin, J. d. russ. physico-chem. Ges. **29**. p. 169, **30**. p. 15 (1897)*, Fortschr. der Phys. 1897, II, p. 334—335; auch J. de phys. (3) **7**. p. 672—673 (1897).

2) J. E. Petavel, On the heat dissipated by a platinum surface at a high temperature. Phil. Trans. **191** A. p. 501—524 (1898).

3) W. Michelson, Essai théorique sur la distribution de l'énergie dans les spectres des solides. J. de Phys. (2) **6**. p. 467—479 (1887); auch Phil. Mag. (5) **25**. p. 425—435 (1888). Nach J. soc. physico-chim. russe **19**. No. 4. p. 79 (1887)*.

das Theilchen unter dem Incidenzwinkel δ auf die gedachte Kugelfläche treffe, und findet $w = \left(\frac{\pi}{2} - \delta\right) \cos \delta \, d\delta$. Dieser Ausdruck ist ein Maximum für $\delta = 0$, d. h. die Theilchen bewegen sich am häufigsten dicht an der Mitte der Kugel vorbei, und repräsentiren dadurch Schwingungen mit der Schwingungsdauer $\tau = \frac{4\varrho}{v}$, wenn v die Geschwindigkeit des Theilchens bedeutet. Ist N die Zahl aller Theilchen, m die Masse eines jeden, ist $k = \frac{3}{2mv^2}$, so ist nach dem bekannten Vertheilungsgesetz von **Maxwell** die Zahl der Theilchen, deren Geschwindigkeit zwischen v und v + dv liegt

$$v_v = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} (km)^{\frac{3}{2}} e^{-kmv^2} v^2 dv,$$

also für $v = \frac{4\varrho}{\tau}$

$$v_\tau = \frac{256N}{\sqrt{\pi}} \varrho^3 (km)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{16km\varrho^2}{\tau^2}} \tau^{-4} d\tau.$$

Er nimmt nun an, die Intensität einer Strahlung von der Periode τ sei 1) proportional der Zahl v_τ der mit dieser Periode schwingenden Theilchen; 2) proportional einer Function der Energie dieser Theilchen. Da $\frac{1}{\tau}$ sehr gross, können wir annehmen, dass diese Function eine Potenz von $\frac{1}{\tau^2}$, da die Energie gleich $\frac{1}{2}mv^2$ und $v = \frac{4\varrho}{\tau}$ ist; 3) soll die Intensität proportional sein einer Function der absoluten Temperatur. Diese Function f (T) soll „die mittlere Verstärkung oder Schwächung darstellen, welche in jeder primären Welle durch die Gesammtheit der resultirenden Schwingungen und durch Absorption in dem strahlenden Körper selbst hervorgebracht wird."

Wir können also die Intensität einer Welle von der Periode τ setzen:

$$J_\tau = A v_\tau \left(\frac{1}{\tau^2}\right)^p f(T).$$

Setzen wir hier den Werth von v_τ ein; nehmen, wie gewöhnlich die absolute Temperatur proportional der mittleren lebenden Kraft, also $k = \frac{M}{T}$, wo nun M unabhängig von T ist; setzen wir ferner

$$A \frac{256N}{\sqrt{\pi}} \varrho^3 (Mm)^{\frac{3}{2}} = B, \quad 16\varrho^2 Mm = c,$$

so wird

$$J_\tau = BT^{\frac{3}{2}} f(T) \, e^{-\frac{c}{T\tau^2}} \tau^{-(2p+4)} d\tau.$$

Wollen wir die Wellenlänge einführen, so ist $\lambda = V\tau$, wo V die Lichtgeschwindigkeit bedeutet, also

$$J_\lambda = BT^{\frac{3}{2}} f(T) e^{-\frac{c}{T\lambda^2}} \lambda^{-(2p+4)} d\lambda.$$

In dieser Gleichung ist p und f(T) unbekannt; aber auch so lassen sich eine Reihe von Schlüssen ziehen. Nehmen wir $T = \text{Const.}$ und construiren eine Curve mit λ und J_λ als Coordinaten, so ist sie die Intensitätscurve im normalen Spectrum für die Temperatur T. Sowohl für $\lambda = 0$ als für $\lambda + \infty$ sind J_λ und $\frac{dJ\lambda}{d\lambda} = 0$, d. h. die Intensität wird für unendlich kurze und unendlich lange Wellenlängen assymptotisch gleich Null. Die Curve fällt nach kurzen Wellen wegen des Factors $e^{-\frac{c}{T\lambda^2}}$ steiler ab, als nach langen; sie besitzt nur ein Maximum entsprechend der Wellenlänge

$$\lambda_m = \sqrt{\frac{c}{p+2}}\frac{1}{\sqrt{T}}.$$

Die Wellenlänge des Intensitätsmaximums ist also umgekehrt proportional zur Wurzel aus der absoluten Temperatur, oder $\lambda_m^2 T = \text{Const.}$

Die Gesammtstrahlung ist gleich dem Flächeninhalt der Curve zwischen $\lambda = 0$ und $\lambda = \infty$, also

$$S = \int_0^\infty J_\lambda d\lambda = \frac{1}{2} B c^{-\left(p+\frac{3}{2}\right)} \Gamma\left(p+\frac{3}{2}\right) f(T)\, T^p,$$

wo Γ das Eulersche Integral zweiter Ordnung ist.

Setzen wir in die Gleichung für J_λ den Werth von λ_m ein, so bekommen wir die maximale Intensität

$$J_m = B\left(\frac{p+2}{ec}\right)^{p+2} f(T)\, T^{p+\frac{1}{2}},$$

also

$$\frac{J_m}{S} = \frac{2c^{-\frac{1}{2}}}{\Gamma\left(p+\frac{3}{2}\right)}\left(\frac{p+2}{e}\right)^{p+2}\sqrt{T}.$$

Also die Maximalintensität wächst schneller als die Gesammtintensität, beider Quotient wächst proportional zu $\sqrt{T}$.

Ferner folgt:

$$\frac{J_m \lambda_m}{S} = \frac{2e^{-(p+2)}}{\Gamma\left(p+\frac{3}{2}\right)}(p+2)^{p+\frac{3}{2}} = \text{Const.},$$

d. h. die Gesammtintensität steht in constantem Verhältniss zu dem Product $J_m \lambda_m$. Dass Verhältniss hängt ab von p, welches wahrscheinlich für alle Körper denselben Werth hat, da es angiebt, wie die schwingenden Theilchen auf den umgebenden Aether einwirken.

Um die Curven zeichnen zu können, muss man specielle Annahmen über p und f(T) machen. Das Stefansche Gesetz wird z. B. befriedigt, wenn wir setzen

$$p = 1,\ f(T) = RT^3,$$

dann ist (XVII)

$$J_\lambda = B_1 T^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{c}{T\lambda^2}} \lambda^{-6}.$$

Michelson versucht einige seiner Resultate an Beobachtungen von Langley zu prüfen. Eine genauere Prüfung durch Paschen werden wir sehr bald besprechen.

62. Wenig später hat H. F. Weber[1]) eine Formel für die Strahlung aufgestellt, die aber im Gegensatz zu der vorigen rein empirisch aus den vorliegenden Beobachtungen abgeleitet ist. Sie lautet

$$\text{(XVIII)} \qquad J = C \frac{1}{\lambda^2} e^{aT - \frac{1}{b^2 T^2 \lambda^2}}.$$

Hier bedeutet a eine Grösse, die für alle Körper identisch sein soll, gleich 0.0043, während C und b für jeden Körper besondere Constante bedeuten.

Für die Gesammtstrahlung folgt daraus:

$$S = \int_{\lambda=0}^{\lambda=\infty} J\, d\lambda = A e^{aT} \cdot T.$$

Aus der Gleichung ergiebt sich, dass für jede Temperatur $J = 0$ wird für $\lambda = 0$ und $\lambda = \infty$, ferner dass $\frac{dS}{d\lambda} = 0$ für $\lambda = 0$, $\lambda = \frac{1}{bT}$, $\lambda = \infty$. $\lambda = \frac{1}{bT}$ giebt somit die Wellenlänge für das Maximum der Intensitätscurve an. Endlich zeigt Weber, indem er $\frac{d^2 S}{d\lambda^2} = 0$ setzt, dass die Intensitätscurve sich an den Endpunkten assymptotisch der Axe nähert, und zwei Wendepunkte besitzt.

Aus der Weberschen Gleichung lässt sich ableiten

$$\lambda_m T = \text{Const.}$$

Weber prüft diese Formel an den schon erwähnten Messungen von Langley, Schleiermacher, Violle, Garbe, Tyndall, Nichols, und findet es überall bestätigt. Aber schon sehr bald legt Graetz[2]) gegen diese Angabe Protest ein, und zeigt, dass sie sich nicht halten lässt, ein Resultat, welches durch die neueren Messungen nur bestätigt wird.[3]) Dass es falsch sei, folgt schon daraus, dass es das Stefansche Gesetz nicht enthält.

Rayleigh[4]) findet, das Gesetz von Weber habe mehr Wahrscheinlichkeit für sich, als das von Michelson; er kommt zu diesem Schluss, indem er untersucht, welche Bewegung der Atome anzunehmen sei, um auf die Gleichung zu führen. Dabei ergiebt sich für das Webersche Gesetz die einfachere Bewegung. Rayleigh weist hier darauf hin, dass nach solchen

1) H. F. Weber, Untersuchungen über die Strahlung fester Körper. Erste Mittheilung: Das Emissionsgesetz der Strahlung. Berl. Ber. 1888. p. 933—957.

2) L. Graetz, Ueber das von Hrn. H. F. Weber aufgestellte Strahlungsgesetz. Wiedem. Ann. **36**. p. 857—864 (1889). Auch W. Ferrel findet das Gesetz unrichtig: Weber's law of thermal radiation. Americ. J. (3) **39**. e. 137—145 (1890).

3) Nur P. Gruner benutzt die Formel für Glühlampen: Die Werthe der Weberschen Strahlungsconstanten b^2 verschiedener Kohlefäden. Inaug. Dissert. Zürich 1893, 64 pp.* Beibl. **17**. p. 924—925 (1893).

4) Lord Rayleigh, On the character of the complete radiation at a given temperature. Phil. Mag. (5) **27**. p. 460—469 (1889).

Strahlungsgleichungen durch die Lage des Intensitätsmaximums die Temperatur des strahlenden Körpers bestimmt werden könne.

63. Schon vor Michelson war ein Versuch gemacht worden, theoretisch ein Strahlungsgesetz zu ermitteln; R. v. Kövesligethy hat in einigen der ungarischen Akademie vorgelegten Abhandlungen diese Frage und andere behandelt und dann seine Resultate als Buch [1]) herausgegeben. Ich will mich damit begnügen, die Formel von Kövesligethy anzugeben, denn seine Ableitung, die auf zwei verschiedene Arten gegeben wird, scheint mir zu unklar und auf zu willkürlichen Hypothesen beruhend. Er findet

$$J = \frac{4}{\pi} \mu \Delta \frac{\lambda^2}{(\lambda^2 + \mu^2)^2}.$$

Hier sind μ und Δ zunächst unbekannte Functionen der Temperatur. J wird 0 für $\lambda = 0$ und für $\lambda = \infty$. Die Intensitätscurve hat ein Maximum; bildet man $\frac{dJ}{d\lambda}$ und setzt es gleich 0, so findet sich $\lambda = \mu$. μ ist also die Wellenlänge, λ_m, bei welcher für bestimmte Temperatur die Intensitätscurve ihr Maximum hat. Diese maximale Intensität ist $J_m = \frac{\Delta}{\pi\mu}$. Zu jeder anderen Intensität gehören zwei Wellenlängen; nennen wir sie λ_1 und λ_2, so folgert Kövesligethy, dass $\lambda_1 \lambda_2 = \mu^2$.

Durch weitere Hypothesen wird geschlossen, dass Δ der vierten Potenz der absoluten Temperatur proportional sei, μ der absoluten Temperatur umgekehrt proportional. Setzen wir das ein, so folgt

$$\text{(XIX)} \qquad J = c T^4 \frac{\lambda^2}{(\lambda^2 T^2 + a)^2}.$$

Auch aus dieser Gleichung ergiebt sich

$$\lambda_m T = \text{Const.}$$

Kövesligethy sucht seine Gleichung an einigen Beobachtungen von Violle und Mouton [2]) zu prüfen; Moutons Zahlen, die mit der Thermosäule gewonnen sind, corrigirt er aber zuerst so, als ob sie mit dem Auge gemessen wären, und findet die so fälschlich veränderten Zahlen in leidlicher Uebereinstimmung, während die richtigen Originalzahlen gar nicht passen. [3])

64. Es handelt sich nun darum, die verschiedenen Formeln zu prüfen, was nur auf experimenteller Grundlage geschehen kann, und da haben wir zunächst einige ältere Arbeiten zu besprechen. Den ersten Begriff über die Intensitätscurve des Sonnenspectrums vermitteln die Arbeiten von Herschel [4]),

1) R. v. Kövesligethy, Grundzüge einer theoretischen Spectralanalyse. Halle bei Schmidt 1890, 327 pp. Theile dieses Buches sind nach der Angabe des Verfassers der ungarischen Akademie bereits 1885 und 1887 vorgelegt. Siehe auch: Astron. Nachr. **117**. p. 329—337 (1887); Wiedem. Ann. **32**. p. 699—700 (1887). Kövesligethy ist in neuester Zeit wieder zu demselben Thema zurückgekehrt; siehe Math. u. Naturw. Ber. aus Ungarn **16**. p. 1—49 (1899)*.

2) L. Mouton, Spectre calorifique normal du soleil et de la lampe à platine incandescent (Bourbouze). C. R. **89**. p. 295—298 (1879).

3) W. Michelson, Moderne Untersuchungen über die Theorie der continuirlichen Spectra. Beibl. **14**. p. 277—278 (1890) nach J. der russischen phys.-chem. Ges. (6) **21**. p. 87—103 (1889)*.

4) W. Herschel, Phil. Trans. 1800. II. — Siehe dieses Werk Bd. I, § 3.

die zeigten, dass ein Maximum vorhanden sei. Die für die optische Intensitätsvertheilung von Fraunhofer gezeichnete Curve dagegen sagt für unsere Frage nichts aus, konnte im Gegentheil damals nur verwirrend wirken. Ampère[1]) hat sich vielleicht zuerst ein klares Bild gemacht; er führt aus, dass bei niedriger Temperatur die Körper nur lange Wärmewellen aussenden, bei steigender Temperatur wachse ihre Energie und gleichzeitig kommen immer kürzere Wellenlängen hinzu, die schliesslich auch dem optisch und chemisch wirksamen Gebiet angehören. Aehnliche Vorstellungen wird bei seinen späteren Arbeiten auch Melloni gehabt haben. Draper[2]) nimmt das an, indem er eigentlich gegen das experimentelle Ergebniss sein Gesetz aufstellt. Müller[3]) giebt die erste mit Thermosäule erhaltene Zeichnung des Energiespectrums der Sonne, mit einem Versuch, dieselbe auf das normale Spectrum zu reduciren. Kirchhoff[4]) scheint seine Auffassung für selbstverständlich zu halten; er sagt: „Wenn man einen bestimmten Körper allmählich erhitzt, so sendet er, bis seine Temperatur eine gewisse geworden ist, nur Strahlen aus, deren Wellenlängen grösser sind, als die der sichtbaren Strahlen. Bei einer gewissen Temperatur fangen Strahlen von der Wellenlänge des äussersten Roth an sich zu zeigen; steigt die Temperatur höher und höher, so kommen Strahlen von kleinerer und kleinerer Wellenlänge hinzu, in der Art, dass bei jeder Temperatur Strahlen von einer entsprechenden Wellenlänge neu hinzutreten, während die Intensität der Strahlen grösserer Wellenlängen wächst."

De la Provostaye[5]) meint, es wäre auch möglich, dass bei jeder Temperatur alle Wellenlängen emittirt werden, dass ihre Intensität nur in verschiedenem Maasse mit der Temperatur wächst.

Tyndall[6]) beobachtet zuerst das Energiespectrum der Bogenlampe und findet das starke Ueberwiegen der ultrarothen Strahlung über die sichtbare im Vergleich zur Strahlung der Sonne. Er schliesst daraus auf die niedrigere Temperatur des Bogens. Er führt auch einen Versuch[7]) aus, welcher beweist, dass mit gesteigerter Temperatur nicht nur die sichtbare Strahlung, sondern auch die ultrarothe wächst. Auch Desains[8]) zieht aus seinen Versuchen den Schluss, bei steigender Temperatur wachse die Intensität aller Wellenlängen.

---

1) A. M. Ampère, Note sur la chaleur et sur la lumière considérées comme résultant de mouvements vibratoires. Ann. chim. et phys. **58**. p. 432—444 (1835).

2) J. W. Draper, On the production of light by heat. Am. J. (2) **4**. p. 388—402 (1847).

3) J. Müller, Wellenlänge und Brechungsexponent der äussersten dunklen Wärmestrahlen des Sonnenspectrums. Pogg. Ann. **105**. p. 337—359, 543—547 (1858).

4) G. Kirchhoff, Pogg. Ann. **109**. p. 275—301 (1860).

5) F. de la Provostaye, Considération théorique sur la chaleur rayonnante. Ann. chim. et phys. (3) **67**. p. 5—51 (1863).

6) J. Tyndall, Note on the invisible radiation of the electric light. Proc. Roy. Soc. 14. p. 33—35 (1865). — On calorescence. Phil. Trans. **156**. II. p. 1—24 (1866).

7) J. Tyndall, On luminous and obscure radiation. Phil. Mag. (4) **28**. p. 329—341 (1864); auch Pogg. Ann. **124**. p. 36—53 (1865).

8) P. Desains, Recherches sur les spectres calorifiques. C. R. **67**. p. 297—300, 1097—1100 (1868). Siehe auch C. R. **84**. p. 285—286 (1877).

Lamansky[1]) misst das Energiespectrum der Sonne und des Kalklichtes. In letzterem liegt das Maximum viel weiter nach Ultraroth, als im Sonnenspectrum, ein Beweis, dass mit steigender Temperatur dies Maximum nach kürzeren Wellen rückt. Crova[2]) misst mit Photometer und Thermosäule die Intensitätsvertheilung im Spectrum der Sonne, der electrischen Lampe, des Kalklichtes, einer Oellampe: je niedriger die Temperatur der Lichtquelle, desto steiler fällt die Curve nach kurzen Wellenlängen hin ab. Mouton[3]) findet im normalen Sonnenspectrum das Energiemaximum bei 0,560 μ, im Spectrum der Lampe Bourbouze (glühender Platindraht) bei 1.530 μ. Nichols[4]) vergleicht photometrisch die Helligkeit zweier Platindrähte in verschiedenen Spectralregionen; ein Draht wird auf constanter Temperatur gehalten, der andere auf variabler. Er vergleicht das Spectrum mit dem der Sonne, für welche er dann, um zur ausgestrahlten Energie zu gelangen, die Messungen von Lamansky nimmt. Er glaubt schliessen zu sollen, dass bei allen Temperaturen alle Wellenlängen vorhanden seien, dass aber erst von einer bestimmten Temperatur an für bestimmte Wellenlänge die Energie stark zu wachsen beginne.

65. Eine eingehende Untersuchung über die Verschiebung und Veränderung mit der Temperatur hat zuerst Jaques[5]) unternommen, freilich ohne Erfolg: Ein Platinstreif wird electrisch zum Glühen gebracht, aus Stromstärke und Widerstand die Temperatur berechnet. Mittelst Prisma und Linsen aus Steinsalz wird ein Spectrum des Platinlichtes entworfen, welches 140 mm lang ist, aber nur auf eine Strecke von 50 mm Ausschläge der Thermosäule giebt. Da die Spaltweite 5 mm beträgt, so ist das Spectrum ausserordentlich unrein gewesen; die Breite der Thermosäule ist nicht angegeben. Er findet die Lage des Maximums der Curve bei verschiedenen Temperaturen an folgenden Stellen seiner Scala, wobei grössere Zahlen kleineren Wellenlängen entsprechen:

Temper.:	Schw. Rothgluth	774°	795°	850°	854°	870°	1000°	1025°
Lage des Max.	8.3	8.1	8.05	8.0; 8.15; 8.37	8.15	8.5	8.37	8.4

Jacques zieht daraus den Schluss, dass wahrscheinlich das Maximum sich nicht verschiebe mit steigender Temperatur, dass die Ordinaten nur höher werden, die Curven aber sich ähnlich bleiben. — Dann wird der Platinstreif mit verschiedenen Substanzen überzogen; auch für sie findet sich keine Aende-

1) S. Lamansky, Untersuchungen über das Wärmespectrum des Sonnen- und Kalklichtes.' Berl. Ber. 1871. p. 632—641; Pogg. Ann. **146**. p. 200—232 (1872).

2) A. Crova, Etude spectrométrique de quelques sources lumineuses. C. R. **87**. p. 322—325 (1878).

3) L. Mouton, Spectre calorifique normal du soleil et de la lampe à platine incandescent (Bourbouze). C. R. **89**. p. 295—298 (1879).

4) E. L. Nichols, On the character and intensity of the rays emitted by glowing platinum. Inaug.-Dissert. Göttingen 1879, bei Huth; auch Amer. J. (3) **18**. p. 446—468 (1879).

5) W. W. Jaques, Distribution of heat in the spectra of various sources of radiation. Inaugur.-Dissert. John Hopkins University Baltimore 1879*; auch Proc. Amer. Acad. **14**. p. 142—163 (1879).

derung der Curvenform mit der Temperatur, für alle Substanzen ist die Intensität für dieselbe Temperatur ungefähr die gleiche, aber die Maxima liegen verschieden:

Substanz	Fe_3O_4	Pt	Fe_2O_3	Cr_2O_3	Al_2O_3	CuO
Lage des Max.	7.95	8.04	8.09	8.10	8.50	9.05
Lage in μ	1.45	1.37	1.26	1.24	1.07	0.96
Moleculargewicht	232	197	160	152	103	79

Die letzte Zeile ist der Tabelle beigefügt, weil der Autor meint, die Lage des Maximums hänge mit dem Moleculargewicht zusammen. Wie man erkennt, ist diese Arbeit sehr unglücklich, es ist nicht ein einziges der gefundenen Resultate richtig.

66. Zu demselben falschen Resultate, dass das Maximum an seiner Stelle bleibe, die Curven sich ähnlich sind, gelangt theoretisch Lecher[1]: er meint, wenn das Stefansche Gesetz gelte, müsse also die Intensität jeder Wellenlänge proportional der vierten Potenz der absoluten Temperatur wachsen.

Desains und Curie[2]) wagen es zum ersten Mal in einem durch Gitter hergestellten normalen Spectrum Messungen auszuführen; das Gitter ist aus Drähten von 0.125 mm Dicke mit gleich grossen Zwischenräumen hergestellt, welches zwischen Steinsalzlinsen steht. Sie finden folgende Ausschläge von der linearen Thermosäule, wenn sie als Lichtquelle die Lampe Bourbouze oder Kupferblech von 300° resp. 150° benutzen:

λ in μ	0.588	0.96	1.13	1.43	1.86	2.13	4.00	4.6	5.6	6.0	7.0
Lampe	171	1026	2494	4474	5785	4674	2123	1026	557	307	225
Cu 300°	—	4	7	18	33	53	60	53	45	36	26
Cu 150°	—	—	—	—	2	5	9	8	7.3	6.5	6

Aus diesen Zahlen ergiebt sich sehr deutlich die Verschiebung des Maximums nach kürzeren Wellenlängen mit steigender Temperatur.

67. Ungefähr um dieselbe Zeit hat Langley[3]) sein Bolometer erfunden und die erste Messung im Gitterspectrum der Sonne ausgeführt. In den folgenden Jahren wird die Intensitätscurve der Sonne genauer und bis zu grösseren Wellenlängen ermittelt[4]) und das Maximum bei etwa 0.550 gefunden, während es vor der Absorption in der Erdatmosphäre zwischen 0.500 und 0.550

1) E. Lecher, Ueber die spectrale Vertheilung der strahlenden Wärme. Wien. Anzeiger 1881, Nr. 19*, Rep. f. phys. Techn. **18.** p. 124—125 (1882). — Ueber Ausstrahlung und Absorption. Wien. Ber. **85,** II. p. 441—490 (1882), auch Wiedem. Ann. **17.** p. 477—518 (1882).

2) P. Desains et P. Curie, Recherches sur la détermination des longueurs d'onde des rayons calorifiques à basse température. C. R. **90.** p. 1506—1509 (1880).

3) Vergl. den ersten Band dieses Werkes § 588 und folgende.

4) Siehe z. B. S. P. Langley, The invisible solar and lunar spectrum. Americ. J. (3) **36.** p. 397—410 (1888), auch Phil. Mag. (5) **26.** p. 505—520 (1888), Ann. chim. et phys. (6) **17.** p. 314—338 (1889).

liegen würde. — Besonders wichtig ist aber eine Untersuchung Langleys[1]) über die Emissionscurve von berusstem Kupfer bei verschiedenen Temperaturen zwischen 815° und —20° C. Es sind leider niemals genaue Angaben über die Beobachtungen veröffentlicht, sondern nur die in Fig. 11 reproducirte Zeichnung, welche die Curven im prismatischen Spectrum des Steinsalz-

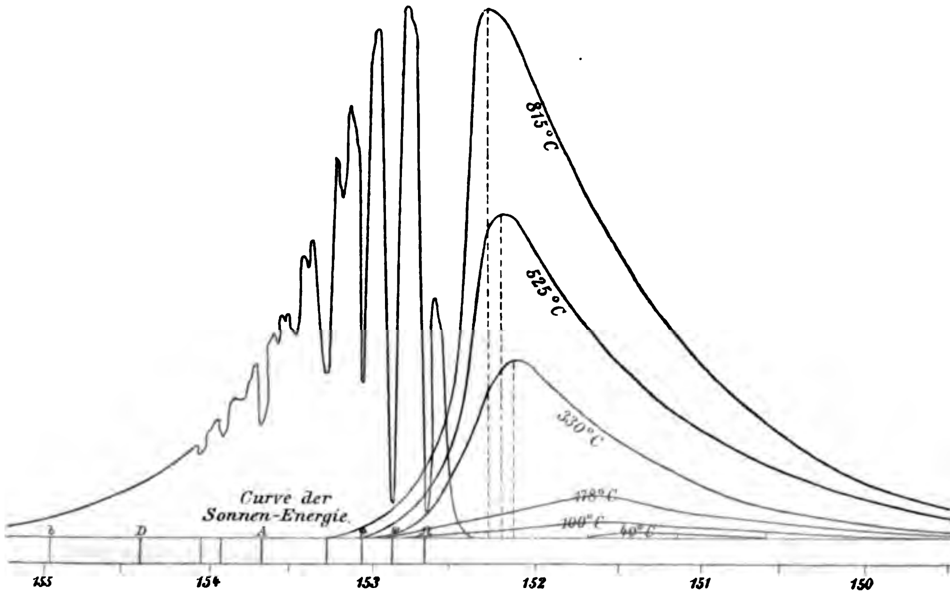


Fig. 11.

prismas als Function des Brechungsexponenten giebt; ausserdem giebt Langley folgende Tabelle für die Lage des Maximums bei den verschiedenen Temperaturen, ausgedrückt durch die minimale Ablenkung im Prisma:

Ungefähre Temp. der Strahlungsquelle	Ueberschuss über Temp. des Bolometers	Lage der maximalen Ordinate
815°C	803	39° 08′
525	505	39 03
330	318	39 01
330	310	39 00
300	275	38 42
178	185	38 35
179	152	38 35
119	126	38 25
100	88	38 22
99	79	38 27
40	46	38 00
— 2	— 18	37 40

1) S. P. Langley, Observations on invisible heat-spectra and the recognition of hitherto unmeasured wave-lengths, made at the Allegheny Observatory. Proc. Amer. Assoc. **34.** p. 55—75 (1885) Americ. J. (3) **31.** p. 1—12 (1886), Phil. Mag. (5) **21.** p. 394—409 (1886).

Die Curven für 2° und 100° hat Langley auch auf normales Spectrum umgerechnet. C. R. **102.** p. 162—164 (1886).

Die letzte Zahl hält Langley für zweifelhaft. Er zieht folgende Schlüsse: Die Höhe aller Ordinaten wächst mit der Temperatur, aber die kürzeren Wellenlängen wachsen schneller; daraus folgt eine Verschiebung des Maximums nach kürzeren Wellenlängen. Die prismatischen Curven sind nicht symmetrisch, sondern sie fallen nach kurzen Wellen sehr viel steiler ab.

In die Figur ist noch die Curve des Sonnenspectrums eingetragen; allerdings mit viel zu kleiner Höhe der Ordinaten, aber bei richtigen Wellenlängen. Man ersieht daraus, wie stark hier das Maximum nach kurzen Wellen gerückt ist, wie viel höher die Temperatur der Sonne somit sein muss. Uebrigens betrachtet Langley seine Zahlen quantitativ nur als eine erste Annäherung. — Später hat Langley[1]) noch das Energiespectrum des Bogens veröffentlicht, sein Maximum liegt etwa bei $39^0 30'$ oder $2.8\,\mu$ im prismatischen Spectrum. — Diese Resultate sind lange Zeit die einzigen gewesen, die sich zur Prüfung von Emissionformeln eigneten, und sie sind in diesem Sinne mehrfach erwähnt worden; aber Kövesligethy, ja auch noch Rubens[2]) rechnen mit diesen Curven, als wären es normale Spectra, obgleich Langley selbst ausdrücklich den Unterschied hervorhebt, zwei von den Curven sogar umrechnet und als normale abbildet. Erst Paschen[3]) macht auf diesen Fehler aufmerksam.

Dolbear[4]) schliesst an die Beobachtungen von Langley über das Spectrum der Sonne und des Mondes, welche ergeben hatten, dass der Mond lange Wellen relativ viel stärker aussende, als die Sonne, höchst verkehrte Betrachtungen. Sie sollen zeigen, dass mit gesteigerter Temperatur die langen Wellen verschwinden können.

68. Eine grössere Anzahl von Versuchen haben Abney und Festing gemacht; sie beziehen sich meist auf die Emission von Glühlampen bei veränderter Stromstärke; sie enthalten meist nicht alle Grössen, die uns hier interessiren, aber doch einige hierher gehörige Resultate. So findet sich[5]) die in Fig. 12 wiedergegebene Curve, in welcher die Energiespectra der Glühlampe bei verschiedenem Verbrauch von Watt dargestellt ist. Der willkürlichen Theilung entsprechen folgende Wellenlängen in μ:

---

1) S. P. Langley, The temperature of the moon. Americ. J. (3) **38**. p. 421—440 (1889), auch Phil. Mag. (5) **29**. p. 31—54 (1890).

2) H. Rubens, Prüfung der Ketteler-Helmholtzschen Dispersionsformel. Wiedem. Ann. 53. p. 267—286 (1894).

3) F. Paschen, On the existence of law in the spectra of solid bodies, and on a new determination of the temperature of the sun. Astrophys. J. **2**. p. 202—211 (1895).

4) A. E. Dolbear, On the conditions that determine the length of the spectrum. Proc. Americ. Acad. **21**. p. 361—362 (1886).

5) W. de W. Abney und Festing, The relation between electric energy and radiation in the spectrum of incandescence lamps. Proc. Roy. Soc. **37**. p. 157—173 (1884). Hier wird auch eine Curve für glühendes Platin gegeben. Eine Curve für die Bogenlampe findet sich in: The influence of water in the atmosphere on the solar spectrum and solar temperature. Proc. Roy. Soc. **35**. p. 328—341 (1883).

Theilstrich	3	6	8	10	11	12	13	14	15	16	17	18	20
Wellenlänge	0.67	0.78	0.88	1.03	1.12	1.22	1.32	1.43	1.55	1.67	1.79	1.91	2.17

Die Curven zeigen sehr schön das Fortrücken des Maximums. In einer späteren Arbeit[1]) wird im sichtbaren Spectrum photometrisch dieselbe Thatsache constatirt

Stössel[2]) erhitzt einen Platindraht electrisch und misst spectral-photometrisch die Helligkeit bei verschiedenen Temperaturen für die Wellenlängen 4950, 5300, 6000, 6700, 7050. Er findet, die Emission lasse sich darstellen

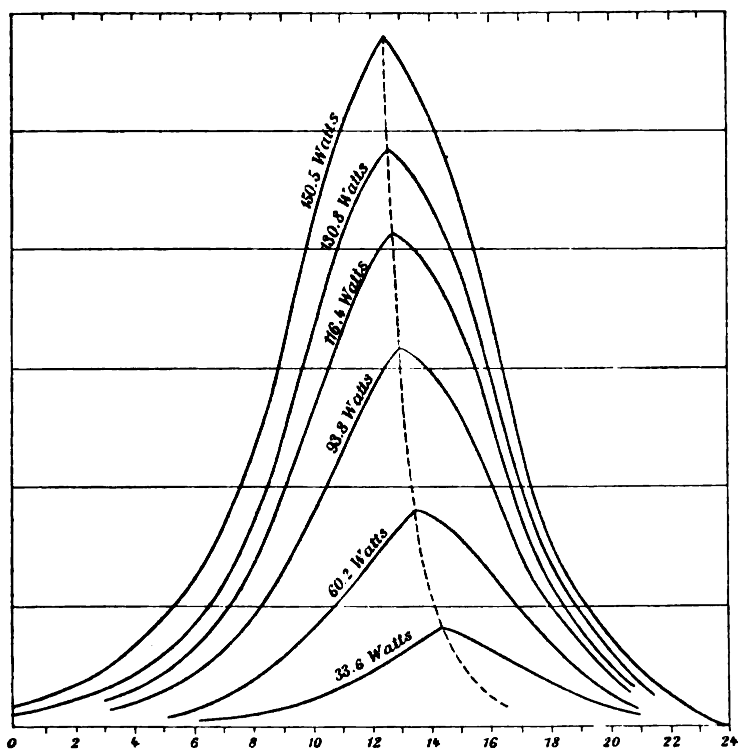


Fig. 12.

durch: $J = Ae^{\alpha m}$, wo $m = \frac{w}{w_0}$, und w_0 der Widerstand des Drahtes bei 0^0, w der bei der Beobachtungstemperatur ist, also m eine Function der Temperatur darstellt. α dagegen ist eine Function der Wellenlänge. Von $\lambda = 7050$ bis $\lambda = 4950$ änderte es sich von 3.46 bis 4.46, d. h. die kurzen Wellenlängen wachsen mit steigender Temperatur schneller, das Maximum im Spectrum muss sich somit verschieben.

1) W. de W. Abney and Festing, Colour photometry. Phil. Trans. **177**, II. p. 423—456 (1886). Siehe auch: On the photometry of the glow lamps. Proc. Roy. Soc. **43**. p. 247—263 (1887).

2) J. Stössel, Ueber die Lichtemission des glühenden Platins. Vierteljahrsschrift d. naturforsch. Ges. Zürich 1888, p. 308—322.

Damit sind wohl die wesentlichen Notizen, welche sich in der Litteratur bis zu Paschens Arbeiten finden, zusammengetragen, wobei ich aber natürlich von zahllosen kürzeren Bemerkungen, die Neues nicht bieten, absehe. Nur das sei noch erwähnt, dass Violle[1]) wiederholt bemerkt, nach seiner Meinung wachse die Intensität einer Spectrallinie nicht unbegrenzt mit der Temperatur, sondern nähere sich einem Maximum.

67. Paschen[2]) beginnt seine Arbeiten 1892 mit der ausgesprochenen Absicht, das Strahlungsgesetz oder die Function J des Kirchhoffschen Satzes zu ermitteln. Da man damals die Darstellung eines schwarzen Körpers noch nicht kannte, so schien der einzig mögliche Weg der zu sein, dass man eine Reihe von Körpern untersucht, die sich mehr oder weniger dem schwarzen nähern, dass man gemeinsame Gesetzmässigkeiten aufsuchte und nachsah, ob man etwa so die Gesetze und Constanten des schwarzen Körpers würde erhalten können. Dabei traten unerwartete Schwierigkeiten auf: 1) Die Gitter erwiesen sich unbrauchbar für Intensitätsmessungen, sie sind nur für Messung von Wellenlängen zuverlässig. 2) Für Flussspathprismen zeigten sich die vorliegenden Bestimmungen der Brechungsexponenten zu ungenau, sie mussten neu ermittelt werden. 3) In den Spectren fester Körper traten Absorptionsstreifen auf, die sich dann als Folge der in der Zimmerluft vorhandenen CO_2 und H_2O ergaben; so wurde Paschen dazu geführt, Emission und Absorption dieser Gase zu untersuchen.

Dann kehrt er zu seinem eigentlichen Thema zurück, und berichtet[3]) in den Jahren 1895 bis 1897 über die Resultate, welche zu einer Lösung der Aufgabe geführt haben. Es hat sich ergeben, dass für alle festen Körper das Strahlungsgesetz der Form nach dasselbe ist, wie für den schwarzen Körper, dass nur die Constanten andere Werthe haben. Wenn nun auch vielleicht noch eingehendere Untersuchungen zeigen sollten, dass das nicht ganz streng richtig ist, dass Ausnahmen vorhanden sein sollten oder dergleichen, so ist damit doch das ausserordentliche Verdienst von Paschen in keiner Weise verringert, zum ersten Mal einen zuverlässigen Einblick in die Emission fester Körper geliefert zu haben.

Paschen benutzt zur Emission vor allem sein schon mehrfach erwähntes doppelt zusammengefaltetes Platinblech, welches durch Accumulatorenstrom erhitzt und eventuell mit anderen Substanzen überzogen wird. In die Falte des Blechs ist ein Chateliersches durch Schmelzpunkte einiger Metalle geaichtes Thermoelement geschoben, welches die Temperatur der Quelle mit genügender Genauigkeit ergiebt. Der Spectralapparat hat die von Paschen

1) J. Violle, Sur le rayonnement des corps incandescents. J. d. Phys. (3) **1**. p. 298—301 (1892). Siehe auch C. R. **114**. p. 734—736 (1892); C. R. **115**. p. 1273—1275 (1892).

2) Siehe hierzu Bd. I, § 597, 651, 652.

3) F. Paschen, Ueber Gesetzmässigkeiten in den Spectren fester Körper und über eine neue Bestimmung der Sonnentemperatur. Göttinger Nachr. 1895. Siehe auch Astrophys. J. **2**. p. 202—211 (1895). — Ueber Gesetzmässigkeiten in den Spectren fester Körper. Wiedem. Ann. **58**. p. 455—492 (1896), ibid. **60**. p. 662—723 (1897).

eingeführte Form[1]) mit zwei Hohlspiegeln statt der Linsen, und mit einem Fluoritprisma. Die Empfindlichkeit des Bolometers wird immer durch Nebenschluss geprüft.[2]) Die directen Ablesungen für die Energie werden noch erheblich corrigirt und zwar: 1. werden sie auf das normale Spectrum umgerechnet.[3]) 2. Es wird der Verlust, den verschiedene Wellenlängen durch Reflexion an den beiden Silberspiegeln erleiden, berücksichtigt.[4]) 3. Es wird der Verlust durch Reflexion an den Prismenflächen berechnet, der für verschiedene Wellenlängen verschieden ist, da automatisch das Minimum der Ablenkung erhalten wird, der Einfallswinkel sich also ändert. 4. Vor dem Spalt befindet sich eine Klappe, durch deren Aufziehen die Strahlung zugelassen wird. Der Nullpunkt des Bolometers ist also dadurch bedingt, dass es von dem Spectrum dieser Klappe von Zimmertemperatur bestrahlt wird. Um die ganze vom Körper ausgestrahlte Energie zu erhalten, müsste die Klappe sich auf dem absoluten Nullpunkt befinden, oder anders ausgedrückt: wir müssen zum Ausschlag für die Strahlung des Körpers gegen den der Klappe noch hinzuaddiren den Ausschlag der Klappe gegen den eines Körpers vom absoluten Nullpunkt (vergl. § 48). Wie diese Correctionsgrösse sich berechnen lässt, zeigt Paschen.

Es werden zwei Reihen von Beobachtungen ausgeführt, nämlich entweder werden die Curven ermittelt, welche bei bestimmter Temperatur die Energie als Function der Wellenlänge darstellen, diese nennt Paschen Energiecurven; oder es werden die Curven gemessen, welche für bestimmte Wellenlänge die Energie als Function der Temperatur ergeben, — diese nennt er mit Nichols isochromatische Curven.

70. Die Verwerthung der Beobachtungsergebnisse findet in folgender Weise statt: wir wollen eine Energiecurve voraussetzen, d. h. bei einer bestimmten Temperatur seien die zu verschiedenen Wellenlängen λ gehörigen Energieen J gemessen worden. Paschen trägt die Werthe log J und log λ als Coordinaten ein; dann zeigt sich, dass die Energiecurven für alle Temperaturen congruent sind, d. h. schiebt man sie so, dass die Maxima zusammenfallen, so fallen die ganzen Curven zusammen. Das gewährt nun einen sehr grossen Gewinn: die einzelnen Curven sind entstellt durch die Absorptionsstreifen der Kohlensäure und des Wasserdampfes; diese Fehlstellen kann man nun ohne Weiteres verbessern; denn nimmt man z. B. zwei Curven für 400° und für 1100°, so liegen in ihnen die Maxima an ganz verschiedenen Stellen in Bezug auf die Wellenlänge oder die Absorptionsstreifen. Schiebt man daher die Curven auf einander, so fällt das unregelmässige Stück der einen Curve mit einem regelmässigen der andern zusammen, man kann also beide Curven durch einander corrigiren. Es ist auf diesem Wege auch möglich, wenn man nur ein kleines Stück einer Curve kennt, die ganze Curve zu erhalten.

1) Siehe Band I, § 596.
2) Siehe Band I, § 593.
3) Siehe Band I, § 655.
4) Nach Rubens, Wiedem. Ann. 37. p. 249—268 (1889). Siehe Band I, § 409.

Man denke sich nun alle logarithmischen Energiecurven übereinander gelegt, so dass die Maxima zusammenfallen. Die Coordinaten der resultirenden Curve sind dabei $\log \frac{J_m}{J}$ und $\log \frac{\lambda}{\lambda_m}$, wenn man die Intensität des Maximums einer solcher logarithmischen Energiecurve J_m, die zugehörige Wellenlänge λ_m nennt. Sucht man aus der Curve zwei Wellenlängen λ_1 und λ_2, für welche die Ordinaten gleich sind, also $\log J_m - \log J$ den gleichen Werth hat, so findet sich, dass in der Nähe des Maximums die Curve einen ziemlich symmetrischen Verlauf hat, und dass die Curve dargestellt werden kann durch die Gleichung

$$(1) \quad \log \frac{J}{J_m} = \alpha \left\{ \log e - \frac{\lambda_m}{\lambda} \log e - \log \frac{\lambda}{\lambda_m} \right\} \quad \text{oder} \quad \frac{J}{J_m} = \left\{ \frac{\lambda_m}{\lambda} e^{\frac{\lambda - \lambda_m}{\lambda}} \right\}^{\alpha}$$

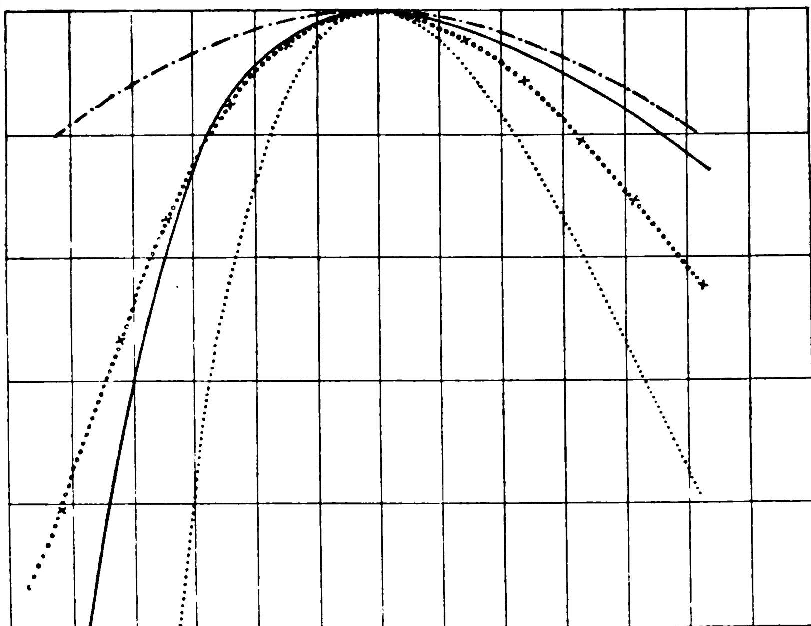


Fig. 13.

Hier bedeutet α eine Constante, die nur von der Natur des Körpers abhängt; aus 47 Curven für Eisenoxyd, welche Temperaturen zwischen 117° C. und 1124° C. entsprechen, ergeben sich z. B. Werthe, die sehr nahe den Mittelwerth 5.560 ergeben.

Diese Thatsache lässt sich so aussprechen, dass $\frac{J}{J_m}$ für alle Temperaturen die gleiche Function von $\frac{\lambda}{\lambda_m}$ sei, ein Gesetz, welches inzwischen Wien theoretisch gefunden hatte, wie wir noch besprechen werden.

Bevor wir weitere Gesetzmässigkeiten aufsuchen, wollen wir eine Vergleichung der gefundenen Resultate mit den Formeln von Kövesligethy, Michelson und Weber anstellen. In Fig. 13 ist die aus den Energiecurven

gefundene Curve durch kleine Kreise bezeichnet, die aus den Beobachtungen der isochromatischen Curven sich ergebenden Punkte durch Kreuze. Ferner ist Kövesligethys Formel durch Striche und Punkte, Michelsons Formel durch Punkte, endlich Webers Gleichung durch eine ausgezogene Linie dargestellt. Man sieht, dass keine von den Curven den Beobachtungen entspricht, dass Webers Gleichung noch am besten passt, die von Kövesligethy am schlechtesten. Man wird danach alle drei Ausdrücke ohne Weiteres fallen lassen.

Um weitere Gesetzmässigkeiten zu finden, berechnet Paschen die Wellenlängen der Maxima aller seiner Energiecurven für Eisenoxyd. Die Auffindung dieser Wellenlängen aus der Energiecurve direct ist natürlich wenig genau. Sie lässt sich aber sehr genau machen auf folgende Weise: In der Nähe des Maximums gilt angenähert die Beziehung[1]: $\lambda_1 \lambda_2 = \lambda_m^2$, wo λ_1 und λ_2 zwei zu beiden Seiten des Maximums liegende Wellenlängen mit gleicher Intensität bedeuten.

Viel genauer aber wird die Rechnung, wenn man[2]) von Gleichung (1) ausgeht. Setzt man hier einmal λ_1, dann λ_2 ein, eliminirt $\frac{J}{J_m}$, so erhält man

$$\lambda_m = \frac{(\log \lambda_2 - \log \lambda_1)\, \lambda_1 \lambda_2}{(\lambda_2 - \lambda_1) \log e},$$

welche Formel gilt, wie weit auch λ_1 und λ_2 vom Maximum entfernt liegen mögen.

Man kann so die Lage des Maximums sehr genau erhalten, auch wenn an seinen Ort grade ein Absorptionsstreif fällt.

In der folgenden Tabelle[3]) sind die absoluten Temperaturen, die λ_m und das Product $T \times \lambda_m$, zusammengestellt:

Temp.	390	417.5	438	467	468	498	500	501	535	568
λ_m	6.501	6.077	5.784	5.380	5.443	5.147	5.097	5.106	4.771	4.499
$\lambda_m \times T$	2536	2537	2534	2513	2547	2564	2549	2558	2553	2555
Temp.	572	574	583	602	654	661	663	666	674	688
λ_m	4.439	4.405	4.344	4.198	3.916	3.856	3.910	3.945	3.802	3.751
$\lambda_m \times T$	2540	2529	2533	2527	2561	2550	2593	2627	2563	2582
Temp.	689	710	714	754	757	801	801	875	902	966
λ_m	3.715	3.604	3.621	3.463	3.481	3.188	3.223	2.967	2.887	2.701
$\lambda_m \times T$	2560	2560	2583	2612	2635	2554	2582	2596	2604	2610

1) F. Paschen, Göttinger Nachr. 1895, Heft 3, p. 6.

2) F. Paschen, Wiedem. Ann. 60. p. 665 (1897).

3) Wenn ich diese Tabelle hier abdrucke, so geschieht es hauptsächlich, um zu zeigen, welches gewaltige Beobachtungsmaterial Paschen beschafft hat, um seine Schlüsse zu ziehen; sie erhalten dadurch ein ganz anderes Gewicht, als wenn sie aus zwei oder drei Curven abgeleitet wären. Hier haben wir für Eisenoxyd allein 47 Beobachtungsreihen der ersten Art, dazu kommen noch die Beobachtungsreihen der isochromatischen Curven.

Temp.	971	976	988	1016	1097	1114	1151	1161	1210	1246
λ_m	2.683	2.674	2.652	2.605	2.413	2.413	2.302	2.299	2.200	2.154
$\lambda_m \times T$	2604	2610	2620	2648	2647	2688	2650	2670	2661	2684
Temp.	1248	1255	1274	1282	1326	1357	1397			
λ_m	2.173	2.180	2.129	2.110	2.103	2.039	2.005			
$\lambda_m \times T$	2710	2735	2711	2705	2789	2723	2800			

Es zeigt sich aus diesen Zahlen, dass angenähert das Product $\lambda_m T$ constant ist, wenn auch nicht ganz. Genauer passt

(2) $$\lambda_m . T^\beta = c, \text{ wo } c = 1866.5, \beta = 0.95,$$

oder

$$\lambda_m T = 2506 + \frac{928}{\lambda_m^2}.$$

In gleicher Weise findet Paschen, dass $\log J_m$ eine lineare Function von $\log T$ sei, also

(3) $$J_m = c' T^\alpha.$$

Für Eisenoxyd berechnen sich die Constanten:

$$c' = 3.519 \times 10^{-16}, \quad \alpha = 5.658.$$

Der Exponent der Temperatur hat also sehr nahe denselben Werth, den wir schon in der Gleichung (1) fanden, und dort mit α bezeichneten. Es ist daher auch hier dieser Buchstabe gewählt.

Die Gleichungen (1), (2) und (3) enthalten alle Gesetzmässigkeiten für die Energiecurven. Setzt man λ_m und J_m aus (2) und (3) in (1) ein, so erhält man

(4) $$J = c' T^\alpha \left\{ \frac{c}{\lambda T^\beta} e^{-\frac{\lambda - \frac{c}{T^\beta}}{\lambda}} \right\}^\alpha,$$

oder

(XX) $$J = c_1 \left(\frac{T}{\lambda T^\beta}\right)^\alpha e^{-\frac{c_2}{\lambda T^\beta}},$$

wo (5) $$c_1 = c' c^\alpha e^\alpha, \quad c_2 = \alpha c \text{ ist.}$$

Wenn man aber $\beta = 1$ setzt, was ja bei Eisenoxyd bis auf 5% richtig ist und bei schwarzen Körpern wahrscheinlich noch genauer erfüllt sein wird, so erhält man die erheblich einfachere Formel

(XXI) $$J = c_1 \lambda^{-\alpha} e^{-\frac{c_2}{\lambda T}},$$

welche kurz darauf Wien theoretisch ableitete.[1])

1) Gegen das zweite Gesetz hat Very Bedenken erhoben, da es mit den Versuchen von Langley im Widerspruch stehe. Später hat er aber seinen Jrrthum anerkannt. Siehe: F. W. Very, Note on Paschens laws of radiation. Astrophys. J. **2.** p. 316—318 (1895). Further considerations in regard to laws of radiation. Astrophys. J. **4.** p. 38—49 (1896). Note on the position of the maximum in the spectral energy-curve of a black body. Astrophys. J. **10.** p. 208—210 (1899). — F. Paschen, On Mr. F. W. Very's remarks concerning my note on laws of radiation. Astrophys. J. **3.** p. 150—154 (1896).

71. Auch die isochromatischen Curven untersucht nun Paschen; ich will darüber aber kürzer fortgehen. Trägt man wieder $\log J_\lambda$ als Function von $\log T$ auf, so zeigt sich, dass die Curven congruent sind, d. h. dass für alle isochromatischen Curven $\frac{J_{\lambda T}}{J_{\lambda T_1}}$ dieselbe Function von $\frac{T}{T_1}$ ist. Schiebt man alle Curven übereinander, so erhält man einen genaueren Mittelwerth, und ist dadurch wieder in der Lage, eine Curve zu construiren, wenn man von ihr auch nur einen Punkt kennt. Man hat dann auch sofort die Temperatur, deren Energiecurve bei dieser Wellenlänge ihr Maximum hat, und die Intensität, welche zu dieser Temperatur gehört. „Es erscheint möglich, so Temperaturen zu bestimmen, deren Energiecurven für sichtbare Wellenlängen ihr Maximum besitzen, also ohne eine weitere Extrapolation als die Extrapolation der Congruenz der isochromatischen Curven, Temperaturen zu erreichen, welche die Grössenordnung der Sonnentemperatur besitzen, wobei bemerkenswerth ist dass man diese Temperatur gar nicht herzustellen braucht."

Als Gesetz für die isochromatischen Curven ergiebt sich

$$\log J - \alpha(1-\beta)\log T = \gamma_1 - \gamma_2 \frac{1}{T^\beta}, \tag{6}$$

wo

$$\gamma_1 = \log c' \left(\frac{ce}{\lambda}\right)^\alpha \text{ und } \gamma_2 = \frac{ac}{\lambda}\log e \quad \text{bedeutet.} \tag{7}$$

Nimmt man auch hier $\beta = 1$, so erhält man:

$$\log J = \gamma_1 - \gamma_2 \frac{1}{T}, \tag{8}$$

wo wir schreiben können:

$$\gamma_1 = \log c_1 - \alpha \log \lambda,\ \gamma_2 = \frac{c_2 \log e}{\lambda}. \tag{9}$$

$\log J$ als Function von $\frac{1}{T}$ ist also eine grade Linie.

Die gefundenen Gesetzmässigkeiten gestatten nun auch mit genügender Genauigkeit das Spectrum des Schiebers vor dem Bolometer zu berechnen, die ihm entsprechenden Ausschläge zu den beobachteten hinzu zu addiren, und so die Strahlung der Körper gegen eine Umgebung vom absoluten Nullpunkt zu ermitteln. Diese Correctur ist bei den oben angeführten Zahlen bereits angebracht.

Die Gesammtstrahlung ergiebt sich [1])

$$\int_0^\infty J\,d\lambda = J_m \lambda_m \int_0^\infty \left\{ \frac{\lambda_m}{\lambda}\, e^{\frac{\lambda-\lambda_m}{\lambda}} \right\}^\alpha d\,\frac{\lambda}{\lambda_m} = c'' T^{\alpha-1}. \tag{XXI A}$$

Aus diesem Gesetz sind die Potenzen $\alpha - 1$ genommen worden, als früher (§ 56) die Stefansche Gleichung durch die Paschenschen Beobachtungen geprüft wurde. Nach Stefan soll also für den schwarzen Körper $\alpha - 1 = 4$, demnach $\alpha = 5$ sein.

1) Siehe Wiedem. Ann. **58**. p. 478, und **60**. p. 666.

72. Paschen untersucht nun in derselben Weise, wie wir es für das Eisenoxyd einigermaassen ausführlich verfolgt haben, die Emission von Kupferoxyd, Russ, blankem Platin und von 4 Kohlestäben, die theils in Glasröhren eingeschlossen, theils in freier Luft (Kohle IVc genannt) strahlten.

Ich will im Folgenden einige von den erhaltenen Zahlen wiedergeben, soweit sie mir allgemeines dauerndes Interesse zu haben scheinen. Zunächst eine Tabelle über die Gesammtstrahlung der Körper bei verschiedenen Temperaturen:

T abs.	288	373	473	573	673	773	973	1173	1373	1573
Pt	0.0133	—	—	0.603	1.47	3.19	11.4	32.2	77.6	166
Eisenoxyd	0.333	1.11	3.37	8.31	17.67	34.0	101	241	526	—
Russ	0.367	1.18	3.47	8.29	17.2	32.7	90.9	—	—	—
Cu-oxyd	0.379	1.23	3.62	8.71	18.1	34.1	97.5	228	467	—
Kohle IVc	0.371	—	3.41	8.06	16.6	—	—	—	—	—
„ II	0.383	—	—	8.84	18.6	35.0	100	234	483	—
„ IVa	0.476	—	—	9.79	19.9	36.6	101	228	455	—
„ IVb	0.513	—	—	10.2	20 5	37.3	102	228	450	—
„ III	0.584	—	—	11.1	22.3	40.5	109	240	474	—

Die Tabelle zeigt, dass blankes Platin sich ganz abweichend von den anderen Körpern verhält, welche nur relativ geringe Differenzen aufweisen. Platin strahlt sehr viel weniger, während Eisenoxyd, namentlich bei höheren Temperaturen, der beste Strahler zu sein scheint. Mit gesteigerter Temperatur werden aber die Unterschiede immer kleiner. Bei 288° ist das Verhältniss von Eisenoxyd zu Platin 25, bei 773° 11, bei 1373° nur noch 7. Das rührt, wie wir gleich sehen werden, davon her, dass die Potenz α der Temperatur, nach welcher die Strahlung wächst, für Platin, und wahrscheinlich für alle schlechten Strahler, grösser ist, als für die guten Strahler. Für den schwarzen Körper muss darnach α den kleinsten Werth haben.

Die folgende Tabelle enthält alle Constanten der Körper:

	c	α			c'	c_2	c_1
		1	2	3			
Platin	2336	5.536	6.423	6.423	2.300×10^{-19}	15000	614700
Eisenoxyd	2609	5.560	5.658	5.609	3.519×10^{-16}	14630	1946000
Russ	2623	5.627	5.528	5.528	7.860×10^{-16}	14500	1566000
Kupferoxyd	2562	5.618	5.560	5.560	6.918×10^{-16}	14245	1611000
Kohle IVc	2505	5.576	5.472	5.524	1.132×10^{-15}	13830	1687000
„ II	2528	5.078	5.574	5.326	6.057×10^{-16}	13470	—
„ IVa	2575	4.995	5.400	5.198	1.955×10^{-15}	13380	—
„ IVb	2645	5.026	5.338	5.182	2.933×10^{-15}	13710	—
„ III	2578	5.250	5.285	5.267	4.601×10^{-15}	14110	1009000
Mittel f. Kohle II, III, IVa u. b	2606	5,087	5.399	5.243		13670	

Es sind hier bei jedem Stoff 3 Werthe von α angegeben: 1 ist aus der Energiecurve berechnet, 2 aus der maximalen Intensität, 3 ist der für die Endformel (XXIA) angenommene Werth.

Man sieht aus den Zahlen, dass c für die Oxyde und Kohlen nahezu denselben Werth hat, nur Platin weicht erheblich ab. Nach der Energiecurve berechnet hat α für alle Körper nahe denselben Werth 5.58, nur die in Glashüllen strahlenden Kohlen II, III, IVa und IVb haben kleinere Werthe, im Mittel 5.09. Endlich zeigt sich, dass c_2 für alle Körper nahezu gleich ist. Nimmt man an, dass die Oxyde und Kohlen nicht mehr sehr weit vom schwarzen Körper entfernt sind, und dass das Gesetz dasselbe bleibt, so würde für den schwarzen Körper α höchstens 5.24, vielleicht höchstens 5.09 sein, c mindestens 2600 und c_2 etwa 14000.

Endlich sei noch eine Tabelle gegeben, welche die Lage des Energiemaximums und seine Grösse bei 15° C. für die verschiedenen Körper nach der Gleichung ergiebt:

	J_m	λ_m
Platin . . .	0.001441	7.002
Eisenoxyd .	0.02891	8.750
Russ . . .	0.03093	9.108
Kohle IVc .	0.03248	8.698
Kupferoxyd .	0.03266	8.896
Kohle II . .	0.03098	8.778
„ III .	0.0458	9.298
„ IVa .	0.03734	8.942
„ IVb .	0.03938	9.184

Auch hier weicht allein Platin wesentlich ab. Mit den Mittelwerthen aus den übrigen Zahlen wurde die Correction wegen der Temperatur der Klappe ausgeführt. Uebrigens ist auch für Platin die Beziehung $\lambda_m T = c$ schlechter erfüllt; besser passt $\lambda_m T^{\beta} = c$, wo $\beta = 0.864$ wird.

73. Während Paschen diese Untersuchungen ausführte und veröffentlichte, die ungefähr alles enthalten, was wir heute über die Emission fester nicht schwarzer Körper wissen, waren auch von anderen Seiten Fortschritte gemacht, theils theoretische, theils experimentelle. An erster Stelle sind hier die Arbeiten von W. Wien zu nennen.

Wien[1]) benutzt in seiner ersten Abhandlung den Ideengang, welchen Boltzmann zum Beweise des Stefanschen Gesetzes verwandte, gewinnt aber neue sehr wichtige Resultate, indem er die einzelnen Wellenlängen betrachtet. Er macht folgende Voraussetzungen: das Licht übt nach der electromagnetischen Theorie einen Druck aus, der gleich der in der Volumeinheit enthaltenen Energie ist; man kann sich vollkommen schwarze, vollkommen regelmässig und vollkommen diffus reflectirende Flächen denken; es gilt der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie und das Dopplersche Princip.

1) W. Wien, Eine neue Beziehung der Strahlung schwarzer Körper zum zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie. Berl. Ber. 1893 p. 55—62. Siehe auch: Temperatur und Entropie der Strahlung. Wiedem. Ann. 52. p. 132—165 (1894). Les lois théoriques du rayonnement. Rapports Congrès internat. de Physique 1900, Paris bei Gauthier-Villars. Vol. 2, p. 23—40.

Wir denken uns einen Cylinder vom Querschnitt 1, dessen Wände vollkommen diffus reflectiren, während die Böden A und D (Fig. 14) schwarze Körper sind. Sie sollen die absoluten Temperaturen T_1 und T_2 haben, wo $T_2 > T_1$, und ihr Wärmevorrath sei als unendlich gross zu betrachten.

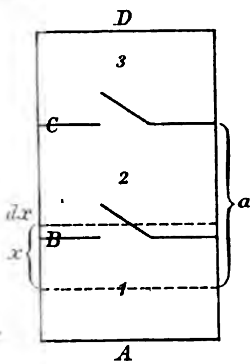


Fig. 14.

Im Cylinder bewegen sich zwei Stempel B und C, in welchen sich Klappen befinden; auch sie bestehen aus vollkommen diffus reflectirendem Material. Anfangs sei die Klappe in B geöffnet, die in C geschlossen; dann besitzt die Strahlungsenergie in 3 grössere Dichte als in 1 und 2, da $T_2 > T_1$ ist. Nun schliessen wir B und bewegen es nach C hin mit einer Geschwindigkeit v, die unendlich klein gegen die Lichtgeschwindigkeit c ist. Dann wächst die Dichte der Energie in 2 durch Volumverkleinerung und durch die gegen den Druck geleistete Arbeit. Wir bewegen so weit, bis die Dichte in 2 gleich der in 3 geworden ist. Dann lässt sich zeigen, dass die Energievertheilung in den Spectren beider Räume identisch ist: wäre nämlich für irgend eine Wellenlänge die Energie ungleich, so könnte man unbegrenzt Arbeit aus nichts schaffen. Kennen wir daher die Energievertheilung in der von A ausgehenden Strahlung, und die Veränderung, welche sie in Folge der Bewegung von B erfährt, so kennen wir auch die Energievertheilung der Strahlung von D. Wir berechnen diese Veränderung.

Wenn der Stempel B sich mit der Geschwindigkeit v nach C bewegt, wird nach dem Dopplerschen Princip jede Wellenlänge verkürzt, so dass sie nach einmaliger senkrechter Reflexion sich aus λ verwandelt in

$$\lambda' = \frac{c - 2v}{c} \lambda.$$

Wir können uns, wie Boltzmann, denken, $\frac{1}{3}$ aller Strahlen treffe senkrecht auf die eine Wand. Sei $\varphi(\lambda)$ die ursprünglich in 2 vorhandene Dichte der Energie, also $\varphi d\lambda$ die Energie der Wellenlänge zwischen λ und $\lambda + d\lambda$, während die Energievertheilung nach einmaliger Reflexion am bewegten Stempel $f_1(\lambda)$ heisse. Bei dieser Reflexion sind die Wellenlängen um einen Betrag h verkürzt worden. Denken wir uns die φ als Ordinaten, die λ als Abscissen aufgetragen, so erhalten wir die Curve $f_1(\lambda)$, wenn wir für jedes λ $\frac{2}{3}$ der alten Ordinate stehen lassen, entsprechend den unverändert gebliebenen $\frac{2}{3}$ der Energie, das dritte Drittel aber ersetzen durch $\frac{1}{3}$ der Ordinate φ, die zu $\lambda + h$ gehört, weil ein Drittel der Energie seine Wellenlängen um h verkürzt hat. Also ist

$$f_1(\lambda) = \frac{2}{3}\varphi(\lambda) + \frac{1}{3}\varphi(\lambda + h) = \varphi\left(\lambda + \frac{h}{3}\right),$$

wenn wir $\varphi(\lambda + h) = \varphi(\lambda) - h\,\varphi'(\lambda)$ setzen, was erlaubt ist, wenn h klein gegen λ.

Wenn nun die Strahlen n Mal am Stempel reflectirt werden, erhält man $f_n(\lambda) = \varphi\left(\lambda + \frac{nh}{3}\right) = f(\lambda)$, wenn auch nh klein gegen λ. Die Aenderung der Energievertheilung ist also so, als ob $\frac{1}{3}$ der Strahlen ihre Wellenlängen um nh verkürzt hätten. n ist die Zahl, welche angiebt, wie oft die im Raum 2 normal zum bewegten Stempel verlaufenden Strahlen von ihm zurückgeworfen werden, während er eine bestimmte Strecke durchläuft. Ist a — x die Entfernung von B von C, so ist, während B um dx vorgeht,

$$n = \frac{dx}{2(a-x)} \cdot \frac{c}{v},$$

wenn n gross gegen 1 ist, also $\frac{c}{v}$ gross gegen $\frac{2(a-x)}{dx}$, aber doch dx klein gegen $2(a-x)$. Nach n-maliger Reflexion ist nun

$$\lambda_n = \left(\frac{c-2v}{c}\right)^n \lambda = \left(\frac{c-2v}{c}\right)^{\frac{dx}{2(a-x)} \cdot \frac{c}{v}} \lambda = \left[\left(1 - \frac{2v}{c}\right)^c\right]^{\frac{dx}{2(a-x)} \cdot \frac{1}{v}} \lambda.$$

Dies wird für $\lim c = \infty$

$$\lambda_n = e^{-\frac{dx}{a-x}} \lambda.$$

Setzen wir nun $\lambda_n = \lambda + nh$, wo nh unendlich klein von der Ordnung dx ist, so lässt sich schreiben

$$nh = -\frac{dx}{a-x}\lambda.$$

Nun war $f(\lambda) = \varphi\left(\lambda + \frac{nh}{3}\right) = \varphi(\lambda + d\lambda)$,

also

$$d\lambda = -\frac{dx}{3(a-x)}\lambda.$$

Jeder Werth von λ wird um diesen Betrag kleiner, wenn x um dx wächst. Die Integration ergiebt

$$\lambda = \sqrt[3]{\frac{a-x}{a}} \cdot \lambda_0,$$

wo λ_0 der Werth für $x = 0$ ist.

Sei ferner E die Energie im Raum 2, wenn B bei x steht, so ist die Dichte der Energie

$$\psi = \frac{E}{a-x}.$$

Wächst x und dx, so nimmt die Dichte durch Volumverminderung und geleistete Arbeit zu um

$$\frac{d\psi}{dx}dx = \left\{\frac{dE}{dx}\frac{1}{a-x} + \frac{E}{(a-x)^2}\right\}dx = \left\{\frac{dE}{dx} + \psi\right\}\frac{dx}{a-x}.$$

Da der Druck auf den Stempel $\frac{1}{3}\psi$ ist, so ist die geleistete Arbeit

$$\frac{dE}{dx}dx = \frac{1}{3}\psi dx$$

und daher

$$d\psi = \frac{4}{3}\frac{\psi}{a-x}dx$$

$$\psi = \sqrt[3]{\left(\frac{a}{a-x}\right)^4}\psi_0,$$

wo ψ_0 den Werth für $x = 0$ bedeutet. Verbinden wir dies mit der früheren Gleichung, so folgt

$$\frac{\psi}{\psi_0} = \frac{\lambda_0^4}{\lambda^4}.$$

Nach dem im Anfang Besprochenen ist nun diese Vertheilung ψ der Energie, welche durch Verschiebung von B entstanden ist, dieselbe, wie die durch den Körper D von der höheren Temperatur T_2 hervorgebrachte. Entspricht der Vertheilung ψ_0 die Temperatur T_0, so ist nach Stefan und Boltzmann

$$\frac{\psi}{\psi_0} = \frac{T^4}{T_0^4},$$

also folgt

$$T\lambda = T_0\lambda_0,$$

d. h. im normalen Emissionsspectrum eines schwarzen Körpers verschiebt sich mit veränderter Temperatur jede Wellenlänge so, dass das Product aus Temperatur und Wellenlänge constant bleibt.[1])

Man kann mit Hülfe dieses „Verschiebungsgesetzes" die Energievertheilung für jede Temperatur finden, wenn sie für eine Temperatur gegeben ist. Denken wir uns wieder die Curve aus $\varphi(\lambda)$ und λ construirt, so ist die Fläche zwischen ihr und der Abscissenaxe gleich der Gesammtenergie ψ. Man hat, um zur Curve einer anderen Temperatur zu gelangen, jedes λ so zu verändern, dass λT constant bleibt. Schneidet man an der Stelle λ_0 ein Stück von der Breite $d\lambda_0$, dem Inhalt $\varphi_0 d\lambda_0$ heraus, so verschiebt sich dies nach λ, aus der Breite $d\lambda_0$ wird $d\lambda = \frac{T_0}{T}d\lambda_0$, und da das Energiequantum $\varphi_0 d\lambda_0$ constant bleiben muss: $\varphi d\lambda = \varphi_0 d\lambda_0$ oder $\varphi = \varphi_0\frac{d\lambda_0}{d\lambda} = \varphi_0\frac{T}{T_0}$.

Ausser dieser Verschiebung bringt die Temperaturänderung nach dem Stefanschen Gesetz eine Aenderung von φ im Verhältniss $\frac{T^4}{T_0^4}$ hervor, so dass die neue Ordinate wird

$$\varphi = \varphi_0\frac{T^5}{T_0^5}.$$

74. Zur Prüfung dieser Resultate Wiens durch das Experiment hat Paschen sie folgendermaassen formulirt:

1) $\lambda_m T = \text{Const}$, denn die Wellenlänge des Maximums wird wie alle andern verschoben.

1) M. Thiesen (Verh. deutsche Phys. Ges. **2**. p. 65–70 (1900)) hält die Zerlegung der Strahlung in drei Richtungen nicht für einwandsfrei und giebt dafür eine andere Ableitung

2) $J_{\lambda_m T} = T^5$, denn die Intensitäten derjenigen Wellenlängen der Energiecurven, welche sich bei der Verschiebung entsprechen, also auch die der Maxima, verhalten sich wie die fünften Potenzen der zu den Energiecurven gehörigen Temperaturen.

3) $\frac{J_{\lambda T}}{J_{\lambda_m T}}$ ist für alle Temperaturen die gleiche Function von $\frac{\lambda}{\lambda_m}$. Dies ist nur ein anderer Ausdruck dafür, dass eine Energiecurve durch Verschiebung aller Wellenlängen in eine andere übergeht, ihre Form aber unverändert beibehält, und es sagt gleichzeitig aus, dass die unter 1) und 2) für die Maxima aufgestellten Gesetze nach Wien für alle Wellenlängen gelten, welche durch Verschiebung in einander übergehen.

Thiesen hat am angeführten Ort die Wienschen Gesetze in der Formel zusammengefasst:

4) $$J = T^5 \psi(\lambda T).$$

Sie ergiebt sich in folgender Weise: Nach Wien sind diejenigen Punkte zweier Energiecurven als einander entsprechend aufzufassen, für welche das Product λT denselben Werth hat. Für solche entsprechende Punkte hat nach Wien auch $\frac{J}{T^5}$ denselben Werth; letzterer variirt demgemäss zugleich mit dem Werth von λT, d. h. $\frac{J}{T^5}$ ist eine Function von λT.

Diese Form 4) ist identisch mit den drei von Paschen abgeleiteten Beziehungen. Denn für eine Energiecurve ($T =$ Const, J Function von λ) muss erfahrungsmässig ψ (λT) für sehr grosse und sehr kleine Werthe von λ, also auch von λT, verschwinden und dazwischen mindestens ein Maximum haben. Der für dieses gültige Werth von λT ist das für alle Curven gleiche constante Product $\lambda_m T$ der Beziehung 1). Da $\psi(\lambda_m T)$ dann ebenfalls eine Constante ist, folgt 2), und aus 1), 2) und 4) ergiebt sich die Beziehung 3).

Multiplicirt man beide Seiten von 4) mit λ^5, so ergiebt sich

5) $$J \lambda^5 = \varphi(\lambda T).$$

Diese Beziehung hat Larmor[1]) abgeleitet.

Aus 4) folgt, dass alle Energiecurven ($T =$ Const) congruent sein müssen, wenn log J als Function von λT aufgetragen wird. Aus 5) folgt, dass alle isochromatischen Curven ($\lambda =$ Const) congruent sein müssen, wenn log J als Function von λT aufgetragen wird. Diese Beziehungen sind für die Verwerthung der experimentellen Ergebnisse sehr wichtig.

Wie wir in den vorigen §§ gesehen, hat Paschen das erste und dritte dieser Gesetze auch für nicht schwarze Körper bestätigt gefunden und die Function ermittelt; im zweiten Gesetz aber zeigte sich eine Abweichung, indem statt der 5ten Potenz eine etwas höhere, aber um so mehr der fünften gleiche sich fand, je mehr der Körper die Eigenschaften eines schwarzen Körpers annahm.

1) J. Larmor, Nat. 62. p. 562 (1900) und: On the relations of radiation to temperature. Nat. 63. p. 216–218 (1900).

75. In weiteren theoretischen Arbeiten kommt Wien zu dem Resultat[1], dass sehr lange Wellen, wie sie von endlichen Körpersystemen erzeugt werden, also z. B. Hertzsche Wellen nicht von erhitzten Körpern ausgestrahlt werden können; es würde sonst wieder der zweite Hauptsatz verletzt. Ferner werden Betrachtungen über die Temperatur und Entropie der Strahlen angestellt, über die ich hier fortgehen muss.

Nur eine wichtige Bemerkung sei erwähnt: im geschlossenen Hohlraum haben wir einerseits die Strahlung des schwarzen Körpers, andererseits Temperaturgleichgewicht. Die Strahlung des schwarzen Körpers, oder die schwarze Strahlung, wie Thiesen sie kürzer bezeichnet, entspricht also dem Fall des Temperaturgleichgewichtes.

Dann aber sucht Wien[2]) auch zu einer vollständigen Strahlungsformel zu kommen, indem er nach dem Vorgange von Michelson das Maxwellsche Gesetz hinzunimmt. Da dies nur für Gase gilt, es sich aber bei uns um die Strahlung eines schwarzen Körpers handelt, so denkt sich Wien die Strahlung im Hohlraum hervorgebracht durch ein Gasgemisch, welches durch eine vollkommene diathermane Platte vom Hohlraum abgetrennt ist. Er meint, man könne das Gasgemisch so wählen, dass es ein continuirliches Spectrum giebt; dann würden wir im Hohlraum die Strahlung des schwarzen Körpers haben. Ferner nimmt er an:

1. Jedes Gasmolekel sendet nur eine Wellenlänge aus, die nur von der Geschwindigkeit des bewegten Moleküls abhängt und deren Intensität eine Function dieser Geschwindigkeit ist.

2. Die Intensität φ_λ der Strahlung von der Wellenlänge zwischen λ und $\lambda + d\lambda$ ist proportional der Zahl der Moleküle mit dieser Schwingungsdauer.

Auf Grund dieser Annahmen kommt er zur Gleichung

$$\text{(XXII)} \qquad J = \varphi_\lambda d\lambda = \frac{C}{\lambda^5} e^{-\frac{\beta}{\lambda T}},$$

also zur Gleichung von Paschen, nur dass die Potenz α von Paschen sich hier zu 5 ergiebt.

Gegen diese Abweichung haben Lummer und Pringsheim[3]) zuerst den Einwand gemacht, dass die Strahlung in die eines schwarzen Körpers verwandelt werde, wenn auch nur ein einziges Molekel sich im Hohlraum befinde; dessen Strahlung hängt eben gar nicht von seiner Beschaffenheit, sondern ausschliesslich von seiner Temperatur ab. Die Heranziehung des Maxwellschen Vertheilungsgesetzes, welches zahlreiche Molekeln voraussetzte, sei somit ver-

1) W. Wien, Die obere Grenze der Wellenlängen, welche in der Wärmestrahlung fester Körper vorkommen können; Folgerungen aus dem zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie. Wiedem. Ann. 46. p. 633—641 (1893). Siehe auch Wiedem. Ann. **52**. p. 150 (1894).

2) W. Wien, Ueber die Energievertheilung im Emissionsspectrum eines schwarzen Körpers. Wiedem. Ann. **58**. p. 662—669 (1896).

3) O. Lummer und E. Pringsheim, Die Vertheilung der Energie im Spectrum des schwarzen Körpers. Verh. deutsche Phys. Ges. 1. p. 23—41 (1899), siehe p. 31.

kehrt. Wien[1]) antwortet darauf, die Herstellung der Strahlung des schwarzen Körpers, einer Strahlung des Gleichgewichts, entspreche dem zweiten Hauptsatz und der sei gültig nur für eine grosse Anzahl von Molekeln.

Sehr viel bedenklicher für die Ableitung des Gesetzes scheint mir aber eine andere Bemerkung von Lummer und Jahnke[2]): Wien führt in Wahrheit gar nicht das Maxwellsche Vertheilungsgesetz ein. Nach diesem lässt sich die Wahrscheinlichkeit für das Vorkommen der Geschwindigkeit v schreiben:

$$(km)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{v^2}{T}} dv.$$

Wien lässt ohne ein Wort der Erklärung $(km)^{\frac{3}{2}}$ fort; nun ist aber nach der Ableitung k umgekehrt proportional zu v^2, also zu T, und es ist somit der Factor $T^{\frac{3}{2}}$ fortgelassen. Wien erwidert darauf, er habe den Factor fortlassen müssen, weil sonst der zweite Hauptsatz verletzt worden wäre. Das ist wohl richtig, aber man kann nun nicht mehr sagen, die Wiensche Gleichung sei theoretisch begründet durch das Maxwellsche Gesetz, sondern sie wird eine theilweise willkürlich aufgestellte Gleichung.[3])

76. Auf ganz anderer Basis hat Planck[4]) gesucht, theoretisch zu einer Strahlungsgleichung zu gelangen. Ich muss mich aber hier darauf beschränken, ganz kurz den Gedankengang wiederzugeben, für die Rechnung selbst auf das Original verweisen. Planck stellt sich auf den Boden der electromagnetischen Theorie, nach welcher die Atome Resonatoren sind. Die in ihnen sich bewegenden Ladungen sollen keinen reibungsartigen Widerstand finden, es soll keine Joulesche Wärme erzeugt werden, sondern die Absorption soll ein reines Resonanzphänomen sein, und die Schwingungen sollen gedämpft sein nur durch Abgabe von Energie in Form von Strahlung. Seine Betrachtungen beziehen sich weiter auf „natürliche Strahlung“, d. h. solche, bei welchen die Abweichungen von den langsam veränderlichen Mittelwerthen ganz unregelmässige sind. Er führt ferner den Begriff der „electromagnetischen Entropie“ ein, für welche willkürlich ein möglichst einfacher Ausdruck gewählt wird. Sie muss im Fall des stationären Zustandes ein Maximum sein. Er leitet nun die Ausdrücke für den Fall her, dass man einen vollkommen spiegelnden Hohlraum habe, der genau ebenso wirken muss, wie der Kirchhoffsche Hohlraum, falls Strahlen aus jedem Spectralbezirk in endlichem Betrage wenigstens von einer Stelle des Systems ausgesandt werden; es wird stationärer Zustand vorausgesetzt. Da nun schon Wien darauf hingewiesen, dass Strahlung im statio-

---

1) W. Wien, Les lois théoriques du rayonnement, Rapports Congrès intern. Paris 1900, Vol. II, p. 35. Siehe auch: J. Königsberger, Verh. deutsche phys. Ges. 1. p. 249 (1900).

2) O. Lummer und E. Jahnke, Ueber die Spectralgleichung des schwarzen Körpers und des blanken Platins. Drudes Ann. 3. p. 283—297 (1900), siehe p. 286.

3) Siehe dazu W. Wien, Zur Theorie der Strahlung schwarzer Körper. Kritisches. Drudes Ann. 3. p. 530—539 (1900) p. 536.

4) M. Planck, Sitzungsber. d. Berl. Akademie d. Wissenschaften 1899, I, p. 440—480.

nären Zustand Strahlung des schwarzen Körpers ist, so gelten seine Gleichungen für diese Strahlung, sobald man die electromagnetische Strahlung mit der Wärmestrahlung identificirt.

Es ergiebt sich so das Stefansche Gesetz und das Emissionsgesetz in der Form von Wien; Planck[1]) sucht in einer weiteren Abhandlung den für die Entropie gewählten Ausdruck noch besser zu begründen.[2])

Gegen die Beweisführung sind verschiedene Einwendungen gemacht worden; so vermissen Lummer und Pringsheim[3]) den Nachweis, dass die Wiensche Gleichung die einzige ist, die dem Entropiegesetz gehorcht, und Wien[4]) bemängelt den Begriff der natürlichen Strahlung und den Umstand, dass der Beweis nicht die gegenseitige Einwirkung der Resonatoren berücksichtige.

77. Die weiteren Fortschritte auf dem uns beschäftigenden Gebiete bauen sich nun zunächst auf experimenteller Grundlage auf, auf der Verwirklichung der Strahlung eines schwarzen Körpers. Es ist im vorigen Kapitel[5]) besprochen, dass schon Stewart ausführlich erörtert hatte, dass solche Strahlung im geschlossenen Hohlraum sich ausbilden müsse; Kirchhoff[6]) hat sich noch deutlicher ausgesprochen. Dann hat de la Provostaye[7]) bei seinem Versuch, das Kirchhoffsche Gesetz zu beweisen, den Fall der geschlossenen Hülle betrachtet. Diese Arbeiten sind nur theoretisch; aber auch experimentell wurde sofort die behauptete Thatsache bestätigt und von de la Provostaye[8]) und von Desains[9]) erörtert im Streite gegen E. Becquerel. Man hätte also wohl denken können, dass die Realisirbarkeit des schwarzen Körpers auf diesem

---

1) M. Planck, Entropie und Temperatur strahlender Wärme. Drudes Ann. 1. p. 719—737 (1900).

2) Auf Grundlage der electromagnetischen Theorie leitet auch H. C. Pocklington ein Strahlungsgesetz des schwarzen Körpers ab. Nach dem mir allein bekannten kurzen Referat in Nat. **62**. p. 554 (1900) nimmt er an, die Gesammtstrahlung sei proportional einem Product von Potenzen der Temperatur T, der Fortpflanzungsgeschwindigkeit v, der Atomladung Q. Nach der Methode der Dimensionen findet er das Stefansche Gesetz und den Ausdruck für die Strahlung zwischen λ und $\lambda + d\lambda$:

$$T^4 v Q^{-6} \frac{d\lambda}{\lambda} f\left(\frac{T\lambda}{Q^2}\right).$$

Das ist auch das Wiensche Gesetz.

3) O. Lummer und E. Pringsheim, Die Vertheilung der Energie im Spectrum des schwarzen Körpers und des blanken Platins. Verh. deutsche Phys. Ges. **1**. p. 212—235 (1899), siehe p. 225. Siehe auch O. Lummer, Sur le rayonnement des corps noirs. Rapports ... Paris 1900, Vol. 2, p. 90.

4) W. Wien, Les lois theoriques du rayonnement. Rapports ... Paris 1900. Vol. II, p. 36 u. fl.

5) Siehe § 9.

6) Siehe § 15. Siehe auch: G. Kirchhoff, Sur les taches solaires. C. R. **65**. p. 644—646 (1867).

7) F. de la Provostaye, Considération théorique sur la chaleur rayonnante. Ann. chim. et phys. (3) **67**. p. 5—51 (1863).

8) F. de la Provostaye, C. R. **57**. p. 637—639 (1863); Ann. chim. et phys. (3) **69**. p. 492—498 (1863).

9) P. Dessains, C. R. **61**. p. 24—27 (1865).

Wege allgemein bekannt gewesen wäre. Das ist aber merkwürdiger Weise nicht der Fall gewesen, wie die Untersuchungen über den Einfluss einer rauh gemachten Oberfläche auf die Emission zeigt. Leslie, Melloni, Forbes, Knoblauch und Andere hatten gefunden, dass geritzte Metallflächen stärker strahlen, als polirte, konnten aber den Grund nicht erkennen, sondern suchten ihn in einer veränderten Dichte. Auch die Arbeiten von Masson und Courtépée[1]) wären hier zu nennen, welche fanden, dass gepulverte Substanzen stärker strahlen als andere; wenn sie schliessen, die Emission der Körper hänge nur von der Cohäsion ihrer Theilchen ab, nicht von ihrer Natur, und bei gleichem Grad der Vertheilung würden alle Körper gleich strahlen, so ist das eine falsche Interpretation sonst angenähert richtiger Beobachtungen: je feiner die Körper gepulvert sind, desto mehr nähern sie sich schwarzen Körpern.[2]) In der Zeit vor Stewart und Kirchhoff war es ganz natürlich, dass der Einfluss von Ritzen und Poren nicht verstanden wurde; aber auch Magnus[3]) beschäftigt sich noch eingehend, und ohne sie zu lösen, mit der Frage. Seine Arbeit ist im übrigen recht interessant, er zerlegt die Strahlung mit Steinsalzapparaten und findet, dass rauhere oder platinirte Flächen vorwiegend die längsten Wellen stärker aussenden, als glatte, eine nach unseren heutigen Kenntnissen richtige Beobachtung.[4])

Erst Christiansen[5]) giebt die richtige Erklärung, dass in den Vertiefungen durch mehrfache Reflexion mehr Licht absorbirt werden müsse und daher die Fläche auch mehr emittiren müsse; aber auch er ist noch nicht ganz sicher, ob dies der einzige Grund sei.

Es scheint, als ob Boltzmann[6]) der Erste war, der das Princip zur Herstellung eines schwarzen Strahlers völlig erkannte; er schreibt 1884, dass er schon längere Zeit „die Strahlung eines rings mit gleichtemperirten Wänden umgebenen Raumes aus einem kleinen Loche oder Spalte dieser Wände für die eines schwarzen Körpers substituirte“. Dann hat wieder Le Chatelier[7]) mit voller Klarheit über die Sachlage das Princip angewandt, indem er als Emissionsvermögen eines Körpers definirt das Verhältniss der Strahlung des Körpers im Freien zu der Strahlung, wenn der Körper sich in einer gleich

---

1) A. Masson et L. Courtépée, Mémoire sur les pouvoirs rayonannts des corps. C. R. **25**. p. 936—938 (1847). C. R. **27**. p. 532—533 (1848).

2) Zu genaueren Resultaten über das Verhalten von Pulvern gelangt Deventer, Inaug.-Dissert. Leiden 1869*, Beibl. **4**. p. 462—467 (1880).

3) G. Magnus, Ueber die Verschiedenheit der Wärme, welche rauhe und glatte Oberflächen ausstrahlen. Pogg. Ann. **124**. p. 476—497 (1865). Näher der Wahrheit kommt Magnus in einer späteren Arbeit: Berl. Ber. 1869, p. 713—719.

4) Vergl. dazu G. F. Fitzgerald, On the nomenclature for radiant energy. Nat. **49**. p. 149 (1893).

5) C. Christiansen, Ueber die Emission der Wärme von unebenen Oberflächen. Wiedem. Ann. **21**. p. 364—369 (1884).

6) L. Boltzmann, Ueber eine von Herrn Bartoli entdeckte Beziehung der Wärmestrahlung zum zweiten Hauptsatze. Wiedem. Ann. **22**. p. 31—39 (1884), siehe p. 35.

7) H. Le Chatelier, Sur la measure optique des températures élevées. J. de phys. (3) **1**. p. 185—205 (1892).

warmen Hülle befindet; da er letztere nicht herstellen kann, bohrt er Löcher in die Körper und vergleicht die Strahlung der Oberfläche mit der aus den Löchern. Auch Violle[1]) findet, dass verschiedene Körper im electrischen Ofen erhitzt die gleiche Helligkeit zeigen, und sagt: „Ainsi, dans une enceinte fermée dont tous les points sont à la même température, tous ces corps sont en équilibre de rayonnement, suivant la loi de Kirchhoff".

Trotzdem konnte St. John[2]) das Emissionsvermögen verschiedener Körper vergleichen wollen, indem er sie in einem Ofen neben einander erhitzte. Dabei zeigte sich, dass alle gleich viel Licht aussenden und zwar ebensoviel wie die inneren Ofenwände, so dass die Körper sich nicht von ihnen abheben. unsichtbar werden. St. John aber erkennt und bespricht den Grund ganz richtig und erreicht dann leidliche Messungen, indem er in den Ofen ein kaltes Porzellanrohr bis dicht vor den zu messenden Körper schiebt. Dadurch hält er die von den Wänden kommende und an den Körpern reflectirte Strahlung ab.

78. Gleichzeitig mit dieser Arbeit machen Wien und Lummer[3]) den Vorschlag, die Strahlung eines schwarzen Körpers dadurch zu erzielen, dass man einen geschlossenen Hohlraum, der nur eine kleine Oeffnung hat, gleichförmig erhitze und die Strahlung aus der Oeffnung benutze. Wenn sie auch damit, wie man aus dem Vorhergehenden ersieht, nichts Neues vorschlagen, so haben sie doch das Verdienst, zuerst energischer die Herstellung solcher Hohlräume in Angriff genommen zu haben. Sie bemerken, dass man wegen der Oeffnung natürlich nicht die volle Strahlung erhalten könne, dass sich aber der Fehler leicht berechnen lasse, wenn man sich denkt, ein Strahlenbündel trete durch diese Oeffnung ein, und berechnet, wieviel davon wieder herausgelangt. Nimmt man eine Kugel vom Radius r mit nur diffus reflectirenden Wänden, ist ε das Reflexionsvermögen, $d\sigma$ die Grösse der Oeffnung, so geht ein Bruchtheil

$$\frac{d\sigma}{4\pi r^2}\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}$$

verloren, um diesen Bruchtheil ist also die Strahlung auch geringer, als die des schwarzen Körpers. Wie auch ohne Rechnung zu ersehen ist, ist also der Körper desto vollkommener, je kleiner die Oeffnung im Vergleich zur Oberfläche ist, und je vollkommener schwarz diese Oberfläche, d. h. je kleiner ε ist.

Die Verfasser schlagen noch eine andere Form des schwarzen Körpers vor: Zwei electrisch glühende dünne Platinbleche sollen dicht hinter einander

---

1) J. Violle, Rayonnement de différents corps réfractaires, chauffés dans le four électrique. C. R. **117**. p. 33–34 (1893).

2) Chas. E. St. John, Ueber die Vergleichung des Lichtemissionsvermögens der Körper bei hohen Temperaturen, und über den Auerschen Brenner. Wiedem. Ann. **56**. p. 433–450 (1895).

3) W. Wien und O. Lummer, Methode zur Prüfung des Strahlungsgesetzes absolut schwarzer Körper. Wiedem. Ann. **56**. p. 451–456 (1895). Siehe auch O. Lummer, Ueber die Strahlung des absolut schwarzen Körpers und seine Verwerthung. Naturw. Rundschau **11**. Nr. 6, 7. 8 (1896).

gestellt werden, das vordere mit einem Schlitz versehen sein, aus welchem die Strahlung austritt. Dieselbe Anordnung zweier Bleche mit Schlitz lasse sich umgekehrt auch als Bolometer benutzen. Dieser letztere Vorschlag ist wohl verfehlt und dürfte nicht einmal für Flächenbolometer brauchbar sein.

Einen anderen Vorschlag macht Paschen[1]): er setzt einen glühenden Kohlefaden in die Mitte einer spiegelnden Kugel. Dass dadurch auch ein schwarzer Hohlraum erzeugt wird, ist ohne Weiteres klar: durch den Spiegel wird ja eine virtuelle Hohlkugel von genau der Temperatur des Kohlefadens erzeugt, in deren Mittelpunkt letzterer sich befindet. Die Vorrichtung wirkt natürlich desto besser, je weniger regelmässig reflectirend der Faden ist, je besser reflectirend die Kugel, und je kleiner das Fenster zum Austritt der Strahlen ist. Paschen berechnet den Verlust und findet, dass er für einen Silberspiegel unter 1% bleibt. Schwieriger ist bei dieser Einrichtung die Messung der Temperatur, dafür lassen sich hohe Temperaturen leicht erzielen, während bei der Einrichtung von Wien und Lummer dann sehr bedeutende Hülfsmittel erforderlich werden, wie sie wohl nur Wenigen zur Verfügung stehen dürften. Noch viel wichtiger aber scheint mir der Vorschlag Paschens, dasselbe Princip zur Herstellung eines wirklich schwarzen Bolometers zu verwenden: man bringt den Bolometerdraht in die Mitte einer spiegelnden Kugel, die nur einen schmalen Spalt zum Eintritt der Strahlen besitzt; was der Draht nicht beim ersten Auftreffen der Strahlen absorbirt, kehrt nach beliebig vielen Reflexionen zu ihm zurück, so dass die Strahlung schliesslich vollständig absorbirt wird. Paschen hat mit solchen Bolometern seine weiteren Messungen ausgeführt.

79. Der schwarze Strahler ist zuerst hergestellt und benutzt worden von Lummer und Pringsheim[2]). Er besteht für 100° aus einem doppelwandigen Kupferwürfel mit kleiner Oeffnung; der zwischen den Wänden befindliche Raum ist mit siedendem Wasser gefüllt. Für Temperaturen bis zu 600° diente eine mit Hals versehene Kupferkugel, welche, in ein Gemisch von Natron- und Kalisalpeter eingebettet, sich in einem eisernen Kessel befindet. Die Temperaturen werden bis 500° mit Quecksilberthermometer, darüber mit Le Chatelierschem Thermoelement bestimmt. Für die höchsten Temperaturen endlich diente ein eisernes Hohlgefäss, welches in einem Chamotteofen durch Gebläseflammen geheizt wurde. Es besitzt ausser dem Ansatzrohr zum Austritt der Strahlen noch zwei solche zur Einführung eines Thermoelementes, welches seinerseits in ein Porzellanrohr eingelegt ist. Natürlich kann hier die Temperatur nicht gleichmässig sein; das Porzellanrohr zeigte Helligkeitsdifferenzen, die auf 10% geschätzt wurden.

Mit diesen Apparaten und einem gewöhnlichen Flächenbolometer messen die Autoren die Strahlung des schwarzen Körpers, um das Stefansche Gesetz zu

1) F. Paschen, Wiedem. Ann. **60**. p. 719 (1897).

2) O. Lummer und E. Pringsheim, Die Strahlung eines „schwarzen" Körpers zwischen 100° und 1300° C. Wiedem. Ann. **63**. p. 395—410 (1897).

prüfen. Dasselbe zeigt sich nahezu, aber nicht ganz bestätigt, genauer ist statt der 4ten Potenz die 3.96te zu nehmen. Später[1]) aber zeigt sich, dass das nur an einer ungenauen Aichung des Thermoelementes lag. Nachdem dasselbe mit dem Stickstoffthermometer verglichen ist, ergiebt sich folgende Tabelle:

Abs. Temp. beobachtet	Reducirter Ausschlag	Abs.Temp. berechnet	Differenz	Abs. Temp. beobachtet	Reducirter Ausschlag	Abs.Temp. berechnet	Differenz
373.1	156	374.6	− 1.5	1092	16400	1074	+18
492.5	638	492.0	+ 0.5	1112	17700	1095	+17
723.0	3320	724.3	− 1.3	1378	44700	1379	− 1
745	3810	749.1	+ 4.1	1470	57400	1468	+ 2
789	4440	778	+11.0	1497	60600	1488	+ 9
810	5150	806.5	+ 3.5	1535	67800	1531	+ 4
868	6910	867.1	+ 0.9				

Die berechneten Temperaturen sind hier so gewonnen: die Temperatur der Klappe vor dem Bolometer betrug 290° abs., also ist nach dem Stefanschen Gesetz $S = \sigma(T^4 - 290^4)$. Aus jedem Versuch ist danach σ berechnet, aus allen Werthen das Mittel genommen und damit umgekehrt für die einzelnen Versuche T berechnet. Die grössten Abweichungen finden sich bei niedrigen Temperaturen im Chamotteofen, und die Verfasser nehmen an, dass hier die Temperaturvertheilung sehr unregelmässig war.

Ob nicht bei den höheren Temperaturen deren Bestimmung recht ungenau und daher die gute Uebereinstimmung mit dem Stefanschen Gesetz zufällig ist, bleibe dahingestellt. In einer späteren Arbeit von Lummer und Kurlbaum[2]) wird ein electrisch erhitzter Platincylinder, in welchem noch ein Porzellancylinder mit Diaphragmen und ebener Hinterwand eingeschoben ist, als schwarzer Körper benutzt. Hier scheint die Constante σ des Gesetzes, wenn auch sehr wenig, mit der Temperatur zu wachsen, oder mit anderen Worten, die Potenz der absoluten Temperatur scheint etwas grösser als 4 zu sein, so dass der Körper kein vollkommen schwarzer ist.

80. Paschen und Wanner[3]) schlagen einen neuen Weg ein, um die Richtigkeit der Wien-Planckschen Gleichung für den schwarzen Körper zu prüfen. Diese Gleichung

$$J = c_1 \lambda^{-5} e^{-\frac{c_2}{\lambda T}}$$

ergiebt
$$\log J = \gamma_1 - \gamma_2 \frac{1}{T}, \text{ wo } \gamma_1 = \log(c_1 \lambda^{-5}),\ \gamma_2 = \frac{c_2}{\lambda} \log e.$$

1) O. Lummer und E. Pringsheim, Notiz zu unserer Arbeit: Ueber die Strahlung eines „schwarzen" Körpers zwischen 100° und 1300° C. Drudes Ann. **3.** p. 159—160 (1900).

2) O. Lummer und F. Kurlbaum, Der electrisch geglühte, absolut schwarze Körper und seine Temperaturmessung. Verh. physik. Ges. Berlin, **17.** p. 106—111 (1898). Der Apparat ist genauer beschrieben in: O. Lummer und F. Kurlbaum, Der electrisch geglühte schwarze Körper. Drudes Ann. **5.** p. 829—836 (1901).

3) F. Paschen und H. Wanner, Eine photometrische Methode zur Bestimmung der Exponentialconstanten der Emissionsfunction. Berl. Ber. 1899, p. 5—11.

Da γ_1 und γ_2 nicht von T abhängen, so ergiebt sich, dass wenn man die Intensität J eines schmalen Streifens des Spectrums bei verschiedenen Temperaturen beobachtet und log J als Function von $\frac{1}{T}$ aufträgt, man als isochromatische Curve eine gerade Linie erhält, deren Neigung allein von γ_2, d. h. von c_2 abhängt, und somit diese Constante bestimmen lässt. Diese Messung lässt sich photometrisch machen, was den sehr grossen Vortheil mit sich bringt, dass man bei der grossen Empfindlichkeit des Auges[1]) mit viel engerem Spalt, daher viel reinerem Spectrum arbeiten kann, als wenn man das Bolometer verwenden muss. Als Strahlungsquelle dient nach dem Vorschlage von Paschen ein mit Eisenoxyd geschwärztes electrisch geglühtes Platinblech in der Mitte einer spiegelnden Hohlkugel, die aus polirtem Rothguss hergestellt ist. Es wurde nur die Halbkugel zwischen Blech und Spalt benutzt, die Temperatur des Bleches wieder mit dem eingeschobenen Thermoelement bestimmt.

Für 4 verschiedene Wellenlängen findet sich für c_2 bei Temperaturen zwischen 1135° abs. und 1405° abs.:

λ	0.6678	0.5893	0.5016	0.4861
c_2	14322	14489	14467	14473

Das Mittel ist 14440. Die Linien erweisen sich als Grade, die Gleichung ist somit in diesem Punkte bestätigt. Die Zahl stimmt auch sehr gut mit Paschens früheren Bestimmungen (siehe pag. 102), welche zwischen 13700 für Kohle und 15000 für Platin lagen und für den schwarzen Körper 14000 erwarten liessen.

Ferner hat Paschen die Lage des Energiemaximums bei dem schwarzen Körper mit einem Bolometer gemessen, welches nach seinem Vorschlag (siehe pag. 113) sich in der Mitte einer genauen spiegelnden Halbkugel befand. Er findet:

Temp.abs.	1356.5	1264.0	1140.9	1078.7	939.8	796.3	671.2	468.1
λ_m in μ	2.138	2.293	2.537	2.674	3.076	3.605	4.265	6.026
$\lambda_m \times T$	2900	2898	2894	2884	2891	2870	2862	2826

Die Werthe von $\lambda_m \times T$ sind nicht ganz constant, der Strahler verhält sich bei niedrigen Temperaturen nicht ganz wie ein schwarzer. Wurde das Eisenoxyd durch Russ ersetzt, so fand sich bei 529,2° resp. 663,4° abs. für $\lambda_m \times T$: 2894 resp. 2889. Nach der Wienschen Gleichung ist

$$c_2 = 5\,\lambda_m T,$$

also nach vorstehenden Zahlen

$$c_2 = 5 \times 2890 = 14450,$$

in vortrefflicher Uebereinstimmung mit den obigen Werthen.

1) Auch Lummer und Kurlbaum constatiren die ausserordentliche Empfindlichkeit der photometrischen Methoden: Ueber das Fortschreiten der photometrischen Helligkeit mit der Temperatur, Verh. deutsche phys. Ges. 2. p. 89—92 (1900). Bei 900° abs. ist die Helligkeitsdifferenz, welche einer Temperaturdifferenz entspricht, etwa 30 Mal so gross, wie diese, bei 1900° abs. etwa 14 Mal so gross.

81. In zwei weiteren Abhandlungen beschreibt dann Paschen Versuche an schwarzen Strahlern. Zuerst[1]) werden niedrige Temperaturen verwandt. Die Strahler sind Hohlräume mit kleiner Oeffnung, welche von Dämpfen von siedendem Wasser (100° C.), Anilin (190° C.), Diphenylamin (304° C.), Schwefel (450°) umgeben sind. Die Bolometer sind dickgeschwärzte Platinstreifen in der Mitte einer genau sphärisch geschliffenen Halbkugel aus Neusilber von 50 mm Durchmesser. Die Versuche bestätigen die Wiensche Formel; nur bei den kürzesten Wellenlängen zeigen sich kleine Abweichungen, die sich aber nach Paschens Meinung durch die geringe Intensität und diffuses Licht erklären lassen. Die beiden Constanten des Gesetzes ergeben sich im Mittel zu:

$$c_2 = 14445, \quad c_1 = 62910.$$

Dann geht Paschen[2]) zu höheren Temperaturen zwischen etwa 650° und 1550° abs. über. Eine ganze Anzahl verschiedener Strahler werden benutzt: 1. ein Porzellanrohr mit Diaphragmen in einem electrisch glühenden Platincylinder. 2. ein Kupfer- oder Platintiegel, der in einem Porzellantiegel steckt. Um letzteren ist das zur Erhitzung bestimmte Platinblech gelegt und das Ganze in eine dicke Asbesthülle eingeschlossen. 3. ein electrisch geglühter Platinstreif befindet sich in der Mitte einer spiegelnden Halbkugel. Paschen bespricht die ausserordentlichen Schwierigkeiten, diese Strahler gleichförmig zu erhitzen; aber je besser ihm das gelingt, desto genauer schliessen sich die Beobachtungen dem Wienschen Gesetze an, dessen verschiedene Consequenzen ($\lambda_m T = \text{Const}$, $\frac{J_m}{T^5} = \text{Const}$, $\frac{J}{J_m}$ dieselbe Function von $\frac{\lambda}{\lambda_m}$ oder Congruenz der logarithmischen Energiecurven, endlich Gradlinigkeit der isochromatischen Curven), geprüft werden. Es ergiebt sich aus den Beobachtungen

$$c_2 = 14535, \quad c_1 = 633750.$$

Dabei scheint bei hohen Temperaturen c_2 etwas grösser, als bei niedrigen. Paschen schliesst daher, dass aus seinen Beobachtungen und denen von ihm und Wanner das Wiensche Gesetz zwischen den Grenzen 9,2 μ und 0,5 μ und zwischen 100° C. und 1300° C. so gut erwiesen sei, als es sich bei der Schwierigkeit der Versuche machen lasse.

Es sei hier noch hinzugefügt, dass Wanner[3]) die photometrische Methode auf die gleichen Strahlungskörper angewendet hat und dabei als Werth von c_2 findet: 14509.

82. Inzwischen haben auch Lummer und Pringsheim[4]) sich zur spec-

1) F. Paschen, Ueber die Vertheilung der Energie im Spectrum des schwarzen Körpers bei niederen Temperaturen. Berl. Ber. 1899, p. 405—420.

2) F. Paschen, Ueber die Vertheilung der Energie im Spectrum des schwarzen Körpers bei höheren Temperaturen. Berl. Ber. 1899, p. 959—976.

3) H. Wanner, Photometrische Messungen der Strahlung schwarzer Körper. Drudes Ann. 2. p. 141—157 (1900).

4) O. Lummer und E. Pringsheim, Die Vertheilung der Energie im Spectrum des schwarzen Körpers. Verh. deutsche phys. Ges. 1. p. 23—41 (1899).

tralen Untersuchung der Strahlen ihres schwarzen Hohlraums (§ 79) gewandt, an welchem sie das Stefansche Gesetz bestätigt hatten. Ein Fluoritprisma erzeugt das Spectrum. Die gefundenen Energiecurven werden durch die Wiensche Gleichung recht gut dargestellt, aber es zeigen sich doch kleine Abweichungen, die auf folgende Art näher geprüft werden: wie schon Paschen bemerkt (pag. 114), gelten die Gleichungen:

$$\log J = \gamma_1 - \gamma_2 \frac{1}{T}, \ \gamma_1 = \log c_1 - \alpha \log \lambda, \ \gamma_2 = c_2 \frac{\log e}{\lambda}$$

Welches auch die Werthe von c_1, c_2 und α sein mögen, immer muss die isochromatische Curve, die $\log J$ als Function von $\frac{1}{T}$ darstellt, eine Grade sein. Aus jeder dieser Graden folgt bei Kenntniss des aus $J_m T^{-\alpha} = \text{Const}$ sich ergebenden Werthes von α ein Werthepaar von c_1 und c_2, welches für alle Graden dasselbe sein muss. Sie erhalten nun folgende Zahlen:

λ	1.21	1.96	2.20	3.63	4.96
c_2	13510	13810	14240	14800	16510
$c_1 \cdot 10^{-11}$	1067	1219	1449	1771	2261

Bei diesen Beobachtungen haben die Absorptionen von H_2O und CO_2 in der Zimmerluft sehr gestört. Die Verfasser setzen daher das Spectro-Bolometer in einen Kasten mit trockner und kohlensäurefreier Luft und machen eine zweite Beobachtungsreihe. Dabei zeigt sich einerseits, dass $\alpha = 5{,}2$ zu setzen ist, der Strahler also nicht schwarz ist, andererseits ergiebt sich wieder ein Wachsen von c_1 und c_2 mit der Wellenlänge.

Dass die Wiensche Gleichung nicht für alle Temperaturen und Wellenlängen streng gültig ist, hatte übrigens schon vorher Beckmann[1]) gefunden. Er prüft die Emissionsgleichung an der isochromatischen Linie der Strahlen, welche nach wiederholter Reflexion an Flussspathflächen übrig blieben, um aus ihr die Exponentialconstante c_2 zu bestimmen. Rubens und Nichols[2]) hatten gefunden, dass die Reststrahlen (Band I, pag. 750) des Flussspaths zwischen 23,5 μ und 25,5 μ liegen und durch viermalige Reflexion an Flussspath genügend rein hergestellt werden können. Diesen Strahlencomplex benutzt Beckmann und misst die Intensität desselben bei verschiedenen Temperaturen mit der Thermosäule. Die Strahlungsquelle ist eine gusseiserne Hohlkugel mit Oeffnung, welche sich in verschiedenen Bädern, von Aether mit fester Kohlensäure bis zu geschmolzenem Salpeter, befindet. Die Strahlen werden durch einen Hohlspiegel parallel gemacht, viermal an Flussspath reflectirt und fallen dann auf die Thermosäule. Als Resultat ergab sich $c_2 = 24250$. Da dieser Werth nicht mit demjenigen von Paschen für kürzere Wellenlängen über-

1) H. Beckmann, Abhängigkeit der Strahlungsintensität des schwarzen Körpers von der Temperatur, untersucht für einen bestimmten Strahlungscomplex. Inaug.-Dissert. Tübingen 1898. Hannover bei Edel 1898.

2) H. Rubens und E. Nichols, Wiedem. Ann. 60. p. 418—462 (1897).

einstimmt, so folgt, dass Wiens Gesetz für diese langen Wellen nicht gilt. Beckmann allerdings bezweifelt die Richtigkeit des Werthes (etwa 14500) von Paschen, und meint, Wiens Gesetz mit $c_2 = 24250$ gelte auch für kurze Wellenlängen.[1])

Lummer und Pringsheim[2]) wiederholen nun ihre Versuche mit anderen Strahlungskörpern. Die ebene Porzellanwand, welche bei ihrem früheren Körper als Strahlungsquelle diente, wird ersetzt durch ein Bündel kleiner Porzellanröhrchen. Ausserdem benutzen sie einen Körper, der noch besser sein soll, dessen Einrichtung aber nicht angegeben wird. Sie gehen bis zu 1650° abs. und bis zur Wellenlänge 8,3 μ. Auch jetzt erweisen sich die Gesetze $\lambda_m T = \text{Const}$ und $J_m T^{-5} = \text{Const}$ als richtig, ebenso stellt die Wiensche Gleichung die Energiecurven sehr nahezu richtig dar. Aber die isochromatischen Curven sind nicht ganz grade, was wieder sehr viel deutlicher durch das Wandern der Constanten c_1 und c_2 erkennbar ist. c_2 erreicht hier Werthe bis zu 18500, nähert sich also dem Werthe von Beckmann. Die Wiensche Gleichung kann also nicht streng richtig sein; für nicht zu hohe Temperaturen und nicht zu lange Wellen scheint sie die Verhältnisse sehr gut darzustellen, ausserhalb gewisser Grenzen aber finden sich wachsende Abweichungen.

Lummer und Pringsheim messen in dieser Arbeit ferner die Emission des blanken Platins, wie schon früher (§ 55) erwähnt. Es zeigt sich auch hier ein Wandern der Constanten, indem von 1 μ bis 4 μ der Werth von c_2 von 13800 auf 18000 anwächst; also die Veränderlichkeit von c_2 ist hier viel grösser, als beim schwarzen Körper. Das lässt es als möglich erscheinen, dass ein Theil der Veränderlichkeit auch bei den schwarzen Strahlern auf Rechnung der Unvollkommenheit des Strahlungskörpers zu setzen ist.[3])

Um noch grössere Wellenlängen zu erreichen, wenden Lummer und Pringsheim dann[4]) ein Sylvinprisma an, mit welchem sie bis zur Wellenlänge 18 μ gelangen und bis zu 1772° abs. Dabei werden dann die Werthe von c_2 sehr viel grösser, und namentlich bei der höchsten Temperatur ist die Differenz zwischen dem beobachteten Werth von J und dem nach dem Wienschen Gesetze mit kleinem Werth von c_2 berechneten sehr bedeutend, wie folgende Tabelle zeigt:

---

1) H. Rubens (Ueber die Reststrahlen des Flussspathes, Wiedem. Ann. **69**. p. 576—588 (1899)) findet, dass die frühere Angabe über die Reststrahlen des Flussspathes ungenau war, dass vielmehr zwei Strahlungscomplexe von 24.0 μ und 31.6 μ vorhanden sind, welche im Verhältniss von 1 : 1.2 reflectirt werden. Er rechnet danach die Resultate von Beckmann um, und findet, dass man $c_2 = 26000$ setzen müsse.

2) O. Lummer und E. Pringsheim, Die Vertheilung der Energie im Spectrum des schwarzen Körpers und des blanken Platins. Verh. deutsche Phys. Ges. 1. p. 215—230 (1899).

3) H. Wanner (Drudes Ann. **2**. p. 149 (1900)) findet, dass ein Porzellanhohlraum ungleichmässig glüht und daher unsicher sei. Das wird aber von Lummer und Pringsheim für ihren Hohlraum bestritten (Verh. deutsche phys. Ges. **2**. p. 170 (1900.)

4) O. Lummer und E. Pringsheim, Ueber die Strahlung des schwarzen Körpers für lange Wellen. Verh. deutsche phys. Ges. **2**. p. 163—180 (1900).

λ	$12.3\,\mu$	$13.3\,\mu$	$15\,\mu$	$16.5\,\mu$	$17.9\,\mu$
J beob.—J berechn.	40 %	42 %	44 %	46 %	50 %
c_2	24800	25300	28600	30400	31700

83. Das wichtige Resultat dieser Arbeiten ist, dass es nicht mehr zweifelhaft sein kann, dass hier nicht Beobachtungsfehler oder mangelhafte Schwärze vorliegen, sondern dass wirklich das Wien-Plancksche Gesetz für lange Wellen namentlich bei hohen Temperaturen ungültig wird. Daher tritt von Neuem die Frage nach dem richtigen Strahlungsgesetz für schwarze Körper auf. Es wird sich jedenfalls um eine geringe Modification der Wienschen Gleichung handeln, da diese ja für grosse Theile des Spectrums sehr gut passt.

Zuerst rechnet Thiesen[1]) aus den Zahlen von Lummer und Pringsheim nach, dass die Gleichung

$$\text{(XXIII)} \qquad J = C\lambda^{-5}(\lambda T)^{\frac{1}{2}}\, e^{-\frac{c}{\lambda T}}$$

ihre Beobachtungen gut darstelle.

Ferner stellen Lummer und Jahnke[2]) eine empirische Gleichung auf. Sie gehen von einer sehr allgemeinen Form der Gleichung aus, und bestimmen die einzelnen Grössen so, dass die drei sicher begründeten Gesetze erfüllt werden: das Stefansche Gesetz, $\lambda_m T = \text{Const}$, $J_m T^{-5} = \text{Const}$. So gelangen sie schliesslich zur Gleichung:

$$\text{(XXIV)} \qquad J = C' T^5 (\lambda T)^{-\mu}\, e^{-\frac{c'}{(\lambda T)^{\nu}}},$$

wo

$$C' = J_m T^{-5} (\lambda_m T)^{\nu}\, e^{\frac{\mu}{\nu}}, \quad c' = \frac{\mu}{\nu} (\lambda_m T)^{\nu}.$$

Diese Gleichung geht für $\mu = 5$, $\nu = 1$ in die von Wien über, für $\mu = 4.5$, $\nu = 1$ in die von Thiesen.

Inzwischen hat auch Lord Rayleigh[3]) sich gegen die Form von Wien geäussert, und zwar aus theoretischen Gründen. Die Ableitung sei wenig mehr, als eine Conjectur, und das aus der Form der Gleichung unmittelbar ersichtliche Resultat, dass die Intensität einer bestimmten Wellenlänge mit der Temperatur nicht unbegrenzt wächst, sondern sich einer Grenze nähert, scheint ihm sehr bedenklich. Für kürzere Wellenlängen liegt die Temperatur, bei welcher die Grenze erreicht wird, zwar weit ausserhalb des Erreichbaren, für die Wellenlänge $60\,\mu$ aber wäre sie schon nahezu bei 1000^0 erreicht.[4]) Er schlägt auf theoretischer Grundlage die Gleichung vor:

$$\text{(XXV)} \qquad J = c_1 T \lambda^{-4}\, e^{-\frac{c_2}{\lambda T}}.$$

1) M. Thiesen, Ueber das Gesetz der schwarzen Strahlung. Verh. deutsche phys. Ges. **2**. p. 65–70 (1900).

2) O. Lummer und E. Jahnke, Ueber die Spectralgleichung des schwarzen Körpers und des blanken Platins. Drudes Ann. **3**. p. 283—297 (1900).

3) Lord Rayleigh, Remarks upon the law of complete radiation. Phil. Mag. (5) **49**. p. 539—540 (1900).

4) Siehe eine Antwort darauf von W. Wien, Drudes Ann. **3**. p. 539 (1900).

Auch diese Gleichung erscheint als Specialfall der Gleichung XXIV, wenn man dort $\mu = 4$, $\nu = 1$ setzt. Lummer und Jahnke glauben nun setzen zu sollen: $\mu = 5$, $\nu = 0.9$. Sie berechnen einzelne der Lummer-Pringsheimschen Beobachtungen mit Flussspathprisma nach den verschiedenen Gleichungen; eine solche Reihe will ich zur Probe hersetzen; sie bezieht sich auf $T = 1259^0$ abs.

λ	1μ	1.5	2	3	4	5	6	8	
	76	410	645	596	395	230	140	–	beobachtet
$\mu = 4.5$, $\nu = 1.2$	78	412	645	597	391	242	151	64	Thiesen
$\mu = 5$, $\nu = 0.9$	83	414	645	595	387	239	145	60	Lummer-Jahnke
$\mu = 5$, $\nu = 1$	61	391	645	590	369	197	126	50	Wien
$\mu = 4$, $\nu = 1$	96	436	645	610	422	273	180	84	Rayleigh

Daraus ist ersichtlich, dass die Rayleighsche Gleichung die Beobachtungen am schlechtesten darstellt, weshalb sie von den Verfassern für unbrauchbar erklärt wird.

In der letzten Abhandlung von Lummer und Pringsheim[1]) zeigt sich, dass sowohl die isochromatischen als die Energiecurven für die langen Wellen am besten dargestellt werden durch das Werthepaar $\mu = 4$, $\nu = 1.3$. Dasselbe Werthepaar gilt aber auch für die kürzeren Wellen, so dass die Autoren alle ihre Beobachtungen an schwarzen Körpern genügend dargestellt finden durch:

$$J = C T \lambda^{-4} e^{-\frac{c}{(\lambda T)^{1.3}}}.$$

84. Planck hatte bei seiner Ableitung der Wienschen Gleichung einen möglichst einfachen Ausdruck für die Entropie gewählt. Da sich die Gleichung nicht durchweg bestätigt, versucht er einen weniger einfachen Ausdruck und gelangt zur Strahlungsformel[2])

$$\text{(XXVI)} \qquad J = \frac{C \lambda^{-5}}{e^{\frac{c}{\lambda T}} - 1}.$$

Hier ist $c = 4.965\, \lambda_m T$, was sich in folgender Weise ergiebt: Bildet man $\frac{dJ}{d\lambda}$ bei constantem T und lässt den Differentialquotienten verschwinden, so folgt die Bedingung:

$$5 = \frac{c}{\lambda_m T} \cdot \frac{1}{1 - e^{-\frac{c}{\lambda T}}},$$

welche für obigen Werth von c erfüllt ist.

Eine Vergleichung der Formel von Planck mit denen von Wien und Rayleigh ergiebt folgendes:

Muliplicirt man Zähler und Nenner mit $e^{-\frac{c}{\lambda T}}$, so folgt:

1) O. Lummer und E. Pringsheim, Ueber die Strahlung des schwarzen Körpers für lange Wellen. Verh. deutsche phys. Ges. **2**. p. 163—180 (1900).

2) M. Planck, Ueber eine Verbesserung der Wienschen Spectralgleichung. Verh. deutsche phys. Ges. **2**. p. 202—204 (1900).

$$J = C\lambda^{-5} e^{-\frac{c}{\lambda T}} \frac{1}{1 - e^{-\frac{c}{\lambda T}}}.$$

Da c etwa den Werth 14500 hat, ist für Werthe $\lambda T < 3000$ (ungefähr) $e^{-\frac{c}{\lambda T}}$ so klein gegen 1, dass es vernachlässigt werden kann, die Gleichung also wird:

$$J = C\lambda^{-5} e^{-\frac{c}{\lambda T}},$$

also Wiens Formel. Die Differenz zwischen Plancks und Wiens Gleichung beträgt für $\lambda T = 4000$ noch 2.6‰, für $\lambda T = 3000$ nur 0.8‰, für $\lambda T = 2000$ nur 0.07‰.

Für sehr grosse Werthe von λT dagegen ist:

$$\frac{1}{1 - e^{-\frac{c}{\lambda T}}} = \frac{1}{\frac{c}{\lambda T}\left[1 - \frac{1}{1.2}\frac{c}{\lambda T} + \frac{1}{1.2.3.}\left(\frac{c}{\lambda T}\right)^2 + \cdots\right]} = \frac{\lambda T}{c}.$$

In diesem Gebiet geht Plancks Formel über in:

$$J = \frac{C}{c}\lambda^5 \lambda T e^{-\frac{c}{\lambda T}} = c_1 T \lambda^{-4} e^{-\frac{c_1}{\lambda T}},$$

also in Rayleighs Gleichung (XXV).

Die Differenz beider Gleichungen ist für $\lambda T = 7300$: 0.10, für $\lambda T = 730000$: 0.01. Der letztere Fall ist bisher nicht experimentell erreichbar, der erstere aber (z. B. $\lambda = 60\mu$, $T = 1200^0$) lässt sich erreichen, und hier müsste Rayleighs Gleichung sich also angenähert bewähren.

Zwischen diesen beiden Gebieten muss Plancks Formel sich der von Thiesen anschmiegen, und zwar zeigt die genauere Berechnung, dass das zwischen $\lambda T = 3000$ und $\lambda T = 15000$ der Fall ist.

85. Für die Gleichung XXVI spricht nun eine ausgezeichnete Arbeit von Rubens und Kurlbaum[1]). Sie führen Versuche mit den Reststrahlen des Fluorits ($\lambda = 24.0\,\mu$ und $31.6\,\mu$) und denen des Steinsalzes ($\lambda = 51.2\,\mu$) aus, welche 6 verschieden geformten schwarzen Körpern entnommen und durch 4 resp. 6 Reflexionen an Fluorit und Steinsalz ausgesondert wurden. Die Temperaturen gingen von — 188° C. bis + 1500° C. Mit den Beobachtungen werden verglichen die Formeln: von Wien (XXII), von Thiesen (XXIII), von Rayleigh (XXV), von Lummer und Jahnke (XXIV), von Planck (XXVI). Die folgende Tabelle enthält die Resultate für die Reststrahlen des Steinsalzes, welche am entschiedensten die Unbrauchbarkeit der Wienschen Formel für sehr lange Wellen ergiebt.

1) H. Rubens und F. Kurlbaum, Ueber die Emission langwelliger Wärmestrahlen durch den schwarzen Körper bei verschiedenen Temperaturen. Berl. Ber. 1900, p. 929—941.

Temp. C.°	Temp. abs.	J beob.	Wien	Thiesen	Rayleigh	Lummer	Planck
— 273	0	—	— 121.5	— 44	— 20	— 27	— 23.8
— 188	85	— 20.6	— 107.5	— 40	— 19	— 24.5	— 21.9
— 80	193	— 11.8	— 48.0	— 21.5	— 11.5	— 13.5	— 12.0
+ 20	293	0	0	0	0	0	0
+ 250	523	+ 31.0	+ 63.5	+ 40.5	+ 28.5	+ 31	+ 30.4
+ 500	773	+ 64.5	+ 96	+ 77	+ 62.5	+ 65.5	+ 63.8
+ 750	1023	+ 98.1	+ 118	+ 106	+ 97	+ 99	+ 97.2
+ 1000	1273	+ 132.0	+ 132	+ 132	+ 132	+ 132	+ 132
+ 1250	1523	+ 164.5	+ 141	+ 154	+ 167	+ 165.5	+ 166
+ 1500	1773	+ 196.8	+ 147.5	+ 175	+ 202	+ 198	+ 200
∞	∞	—	+ 194	+ ∞	+ ∞	+ ∞	+ ∞

Die Rechnung ist so ausgeführt, dass bei 1000° C. alle Formeln den gleichen Werth ergeben. Man sieht sofort, dass die Wiensche Gleichung ganz ungenügend ist. Bei niedrigen Temperaturen giebt sie viel zu grosse Werthe. Andererseits wird bei hohen Temperaturen bereits die Grenze der Intensität überschritten, welche nach Wien bei ∞ hoher Temperatur erreicht werden soll. Damit ist der Einwand, den Rayleigh gegen diese Gleichung gemacht, als berechtigt erwiesen, und man muss die Formel fallen lassen. Wegen ihrer grossen Einfachheit wird sie immerhin für kürzere Wellenlängen als Interpolationsformel Werth behalten. Als sehr schlecht erweist sich ebenso die Gleichung von Thiesen. Bei weitem am besten passt die Plancksche Formel. welche sich überall innerhalb der Versuchsfehler den Beobachtungen anschliesst.

Gleiche Resultate ergeben sich auch für die Reststrahlen des Fluorits: Die Formel von Rayleigh passt für die Wellen vom Steinsalz vortrefflich; aber Lummer und Pringsheim fanden, dass sie für die kurzen Wellen unbrauchbar sei; damit ist in Uebereinstimmung, dass sie für Fluorit schon erheblichere Abweichungen ergiebt. Was endlich die Formel von Lummer und Jahnke betrifft, so zeigt sie bei den tiefsten Temperaturen ebenfalls Abweichungen, die grösser als die Beobachtungsfehler sind. Man wird sie daher auch fallen lassen müssen, zumal sie complicirter ist, als die von Planck.

Auch ausgedehnte neue Messungen von Paschen[1]) bewiesen die Gültigkeit des Planckschen Gesetzes, während sie die Abweichungen von Wiens Formel im Gebiet $\lambda T > 3000$ bestätigen.

86. Planck[2]) hat später seine Formel in etwas anderer Gestalt abgeleitet, indem er zwei neue Constanten einführt. Er schreibt:

$$\text{(XXVII)} \qquad u_\nu d\nu = \frac{8\pi h \nu^2}{c^3} \cdot \frac{d\nu}{e^{\frac{h\nu}{k\nu}} - 1},$$

wo u_ν die räumliche Dichtigkeit der strahlenden Energie im Spectralbezirk

1) F. Paschen, Ueber das Strahlungsgesetz des schwarzen Körpers. Drudes Ann. **4**. p. 277—298 (1901).

2) M. Planck. Zur Theorie des Gesetzes der Energievertheilung im Normalspectrum. Verh. deutsche phys. Ges. **2**. p. 237—245 (1900). Siehe auch Berl. Ber. 1901, p. 544—555.

ν bis $\nu + d\nu$ bedeutet. Die Gleichung wird theoretisch begründet und gezeigt, dass die Constanten h und k Naturconstanten sind, welche mit den Grössendimensionen der Molekeln und mit der Grösse des Electrons zusammenhängen.

87. Ein Ueberblick über den Zusammenhang aller aufgestellten Gesetze lässt sich in folgender Weise gewinnen:

Allen gemeinsam ist die aus Wiens allgemeiner Theorie folgende Beziehung (siehe § 74, (4)).

$$J\lambda^5 = \varphi(\lambda T).$$

Nur die Function $\varphi(\lambda T)$ unterscheidet sich in den verschiedenen Strahlungsgleichungen. Es ist:

nach Wien	$\varphi(\lambda T) = c_1 e^{-\frac{c_2}{\lambda T}}$	$c_2 = 5\lambda_m T$
„ Thiesen	„ $= c_1 \sqrt{\lambda T}\, e^{-\frac{c_2}{\lambda T}}$	„ $= 4.5\lambda_m T$
„ Rayleigh	„ $= c_1 \lambda T e^{-\frac{c_2}{\lambda T}}$	„ $= 4\lambda_m T$
„ Lummer u. Jahnke	„ $= c_1 (\lambda T)^{5-\mu} e^{-\frac{c_2}{(\lambda T)^\nu}}$	„ $= \frac{\mu}{\nu}(\lambda_m T)^\nu$
„ Planck	„ $= \frac{c_1}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1}$	„ $= 4.965\lambda_m T$

Die Formel von Lummer und Jahnke ist die einzige, welche rein empirisch aufgestellt ist. Da sie in μ und ν in gewissem Sinne zwei Constanten mehr besitzt, als die übrigen Formeln, will ihr guter Anschluss viel weniger besagen, als bei den anderen Gleichungen. Durch passende Wahl der Werthe μ und ν lässt sie sich in jeden der anderen Ausdrücke überführen; Lummer und Jahnke nehmen $\mu = 4$, $\nu = 1.3$ an.

Um eine ungefähre Vorstellung von dem Verlauf der Emission zu geben, diene Fig. 15, welche ein Stück der Energiecurven bei einigen Temperaturen nach den Beobachtungen von Lummer und Pringsheim enthält.

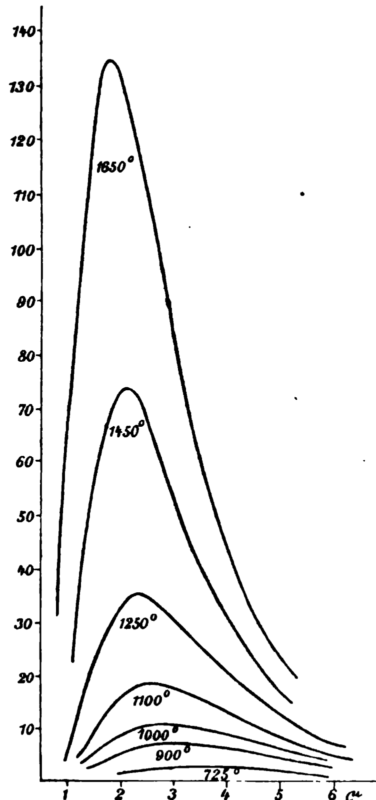


Fig. 15.

Fassen wir noch einmal kurz zusammen, was über die Emission der festen Körper bekannt ist, so ergiebt sich:

a) Für die schwarzen Körper:

1. Die Gesammtemission wächst nach dem Stefanschen Gesetz proportional der vierten Potenz der absoluten Temperatur.

2. Mit steigender Temperatur wächst die

Energie aller Wellenlängen, aber schneller für die kürzeren Wellenlängen, so dass das Maximum der Energiecurve sich nach kürzeren Wellenlängen verschiebt. Und zwar ist

$$3) \quad \begin{aligned} \lambda_m T &= Const \\ J_m T^{-5} &= Const \end{aligned}$$

4) Der Verlauf der Energiecurven ist noch nicht ganz sicher, wird aber durch eine der Gleichungen XXV oder XXVI sehr nahezu dargestellt. Die Gleichungen stimmen darin überein, dass bei jeder Temperatur $J = 0$ wird für $\lambda = 0$ und $\lambda = \infty$, dass also bei jeder Temperatur alle Wellenlängen emittirt werden, wenn auch zum Theil unendlich schwach. Es scheint, dass mit gesteigerter Temperatur die Intensität jeder Wellenlänge unbegrenzt wächst.

b) Für nicht schwarze Körper:

1. Die Gesammtemission wächst mit einer Potenz α der absoluten Temperatur, welche im Allgemeinen grösser als 4 zu sein scheint, und von der Natur des emittirenden Körpers abhängt.

2. Mit steigender Temperatur verschiebt sich das Energiemaximum nach kürzeren Wellen, so dass

$$3) \quad \begin{aligned} \lambda_m T &= Const, \quad und \\ J_m T^{\alpha+1} &= Const. \end{aligned}$$

4) Die Energiecurve scheint im Allgemeinen denselben Verlauf zu haben, wie die der schwarzen Körper; wenigstens hat sich das für die von Paschen untersuchten Substanzen: Platin, Eisenoxyd, Kupferoxyd, Russ, Kohle und für das von Lummer und Pringsheim untersuchte Platin ergeben. Bei Körpern mit selectivem Reflexionsvermögen werden sich wohl Abweichungen ergeben.[1])

Die Energie der Körper ist immer kleiner, als die des schwarzen Körpers, nähert sich aber letzterer desto mehr, je höher die Temperatur und je kürzer die Wellenlänge ist.

88. In Bezug auf die Strahlung schwarzer Körper sind noch einige Arbeiten zu erwähnen, welche ich bisher übergangen habe, da sie zur Lösung der Frage nichts beigetragen haben. Reid[2]) hat eine hübsche Methode ersonnen, um die Verschiebung des Energiemaximums mit der Temperatur zu constatiren, zu einer Zeit, wo diese Verschiebung nach den widersprechenden Resultaten von Jacques und Langley noch nicht gesichert erschien. Er setzt in das Spectrum eines Platinstreifs an zwei Stellen zwei entgegengeschaltete Bolometer, so dass sie zusammen das Galvanometer nicht ablenken. Sobald er dann den Strom im Platinstreifen stärkt oder schwächt, überwiegt der Aus-

1) Von W. H. Julius ist das Emissionsspectrum des Diamants bei 400° gemessen worden. Er meint, auch nach Correction der Curve für die Absorptionsbanden der Kohlensäure und des Wasserdampfes der Zimmerluft, behalte die Curve Maxima und Minima. Das entspreche der selectiven Absorption des Diamants. Over het gebruik van den radiomicrometer voor het onderzoek van het warmtespectrum. Handelingen van het vyfde Nederl. Nat- en Geneesk. Congres 1895.

2) H. F. Reid, Preliminary note on the radiation of incandescent platinum. Astrophys. J. **2**. p. 160—161 (1895).

schlag des Bolometers, das sich bei kürzeren oder längeren Wellenlängen befindet, und zeigt dadurch das ungleiche Wachsen der Intensitäten, d. h. das Wandern des Maximums. Reid schliesst seine Notiz mit der Bemerkung, dass er die Versuche mit einem „theoretisch schwarzen Körper" fortsetzen wolle. Es scheint, dass er auch unabhängig auf die Idee eines geschlossenen Hohlraumes gekommen ist, obgleich er hier nicht sagt, was er unter dem schwarzen Körper versteht und auch nichts weiter darüber veröffentlicht hat. Aber Mendenhall und Saunders[1]) führen dann Versuche mit einem Hohlraum aus, der, wie sie sagen, nach dem Princip von Reid hergestellt sei. Sie finden eine starke Verschiebung des Maximums von 5,0 μ bei 204^0 bis 2,16 μ bei 1130^0. Ebenso finden sie, dass die Gesammtstrahlung etwa dem Stefanschen Gesetz gehorcht. Endlich hat Saunders[2]) allein noch Messungen ausgeführt, wobei seine Energiecurven mit denen von Paschen, also dem Wienschen Gesetz, übereinstimmen. Bei -90^0 findet er das Maximum bei 10 μ.

Nutting[3]) sucht auf rein mathematischem Wege ein Strahlungsgesetz aufzustellen, und zwar nicht nur für feste Körper, sondern auch für Gase.

Auch Goldhammer[4]) macht mathematische Betrachtungen über die mögliche Form der Strahlungsgleichung.

DRITTER ABSCHNITT.

Energievertheilung, Temperaturmessung.

89. Ueber die Vertheilung der Energie oder Helligkeit in den Spectren verschiedener Lichtquellen liegen noch zahlreiche Untersuchungen vor, die aber wohl meistens von recht beschränkter Bedeutung sind. Ich will mich damit begnügen, sie hier in zeitlicher Reihenfolge zusammenzustellen und ihren Inhalt kurz anzugeben.

Es kann zweifelhaft erscheinen, ob man berechtigt sei, hier auch Kerzen, Oellampen und dergl. zu besprechen; aber es ist sehr wahrscheinlich, dass ihr Licht hauptsächlich von den glühenden Kohletheilchen in ihnen herrührt, so dass wir es auch hier mit der Strahlung fester Körper zu thun haben. Für die Bogenlampe ist das selbstverständlich, hier liefert der positive Krater das Hauptlicht, der Bogen selbst verschwindet dagegen. Enthält doch nach Abney und Festing[5]) der Bogen im Grün, wo eine Hauptbande liegt, nur 0,42 % vom Licht des positiven Kraters, bei 4200 etwa 2 %.

---

1) C. E. Mendenhall and F. A. Saunders, Preliminary note on the energy spectrum of a black body. Johns Hopkins Univ. Circ. **16**. p. 47 (1897), auch Phil. Mag. (5) **44**. p. 136 (1897). The energy of an absolutely black body. Johns Hopkins Univ. Circ. **16**. Nr. 135. p. 55 (1898).

2) F. A. Saunders, Note on the energy spectrum of a black body. Johns Hopkins Univ. Circ. **18**. Nr. 140. p. 58 (1899).

3) P. G. Nutting, The complete emission function. Astrophys. J. **12**. p. 208—214 (1900).

4) D. A. Goldhammer, Ueber die Spectralgleichung des blanken Platins. Drudes Ann. **4**. p. 828—833 (1901).

5) W. de W. Abney and Festing, Colour photometry. Phil. Trans. **177**. II. p. 423—456 (1886).

Crova[1]) misst mit der Thermosäule die Intensität im Sonnenspectrum, und vergleicht dann photometrisch mit der Sonne das electrische Licht, das Drummondsche Kalklicht und die Moderateurlampe. Indem er die Intensität im Roth gleich 1000 setzt, findet er folgende Zahlen:

λ . . .	676 μμ	605	560	523	486	459
Sonne . .	1000	820	760	670	540	460
El. Licht	1000	707	597	506	507	228
Kalklicht	1000	573	490	299	168	73
Lampe .	1000	442	296	166	80	27

Während diese Zahlen sich auf ein prismatisches Spectrum beziehen, giebt Mouton[2]) Messungen im normalen Spectrum der Sonne und der Bourbouze-Lampe, ausgeführt mit der Thermosäule; die grösste Intensität ist in beiden Fällen gleich 100 gesetzt:

λ . .	396 μμ	431	486	526	550	560	570	589	655	686	760	800
Sonne .	30	66	87	96	99.6	100	99.5	98	88	81	69	60
Platin.	—	3	5	7.2	—	—	—	12.5	20.1	—	31.4	—
λ . .	820 μμ	840	850	800	900	930	985	1050	1080	1150	1230	1260
Sonne .	55.3	48.3	47.7	49	46.5	36.2	22.8	32	35.5	24.8	18.2	18
Platin.	—	—	—	—	47.1	—	—	—	—	73.9	—	—
λ . .	1305 μμ	1400	1480	1500	1530	1550	1610	1650	1750	1850	1980	2140
Sonne .	20.7	12.9	7.6	8	9.2	10.7	13	12	9	5.6	0	0
Platin.	89.6	96.2	99.3	99.7	100	99.7	97.5	95	84.9	75.1	60.7	40.8

Das Energiemaximum der Sonne liegt danach bei 5600; es kommen ausserdem vier Absorptionsstreifen in ihrem Spectrum zum Ausdruck.

O. E. Meyer[3]) vergleicht photometrisch die Helligkeit von Gaslicht, Tageslicht, electrischem Licht, Sonnenlicht für verschiedene Spectralregionen.

W. H. Pickering[4]) misst photometrisch die Helligkeit verschiedener Lichtquellen im Spectrum bei C, D, b und zwischen F und G. Die Helligkeit im Gelb wird gleich 100 gesetzt:

	Roth	Gelb	Grün	Violett
Kalklicht	59	100	113	285
Gaslicht	84	100	103	125
Normalkerze . . .	73	100	104	134
Magnesium . . .	50	100	223	1129
Electr. Licht . . .	61	100	121	735
Mondlicht	87	100	115	363
Sonne	45	100	250	2971

1) A. Crova, Étude spectrométrique de quelques sources lumineuses. C. R. **87**. p. 322—325 (1878).

2) L. Mouton, Spectre calorifique normal du soleil et de la lampe à platine incandescent (Bourbouze). C. R. **89**. p. 295—298 (1879).

3) O. E. Meyer, Ueber die Farbe des electrischen und Gaslichtes. Carl, Zs. f. angewandte Electr.-Lehre **1**. p. 320—327 (1879).

4) W. H. Pickering, Photometric researches. Proc. Americ. Acad. **15**. p. 236 -250 (1880).

H. C. Vogel[1]) vergleicht photometrisch die Helligkeit verschiedener Sterne mit Petroleumlicht, dann auch letzteres mit Sonne und electrischem Licht:

	663 μ	600	555	517	486	464	444	426
Petrol. : Sonne . .	232	175	100	52	27	18	11	10
Petrol. : El. Licht .	190	149	100	46	43	32	25	20

Im Gitterspectrum mit Thermosäule messen Desains und Curie[2]) die Energie der Bourbouze-Lampe und von Kupferblech bei 300° C. und 150° C. zwischen 0.6 und 7 μ. Die Zahlen sind schon pag. 92 angeführt.

Crova und Lagarde[3]) messen die Helligkeit im prismatischen Spectrum der Sonne und der Carcel-Lampe. In ersterem finden sie das Maximum bei 564, in letzterem bei 592.

Langley[4]) beobachtet mit Bolometer und Steinsalzprisma von 60° die Energievertheilung im Spectrum der Sonne und des Kohlebogens. Die folgende Tabelle enthält in der ersten Spalte die Ablenkungen der Strahlen, aus denen sich die Wellenlängen berechnen lassen, in der zweiten die Wellenlängen nach Langley, (10,4 μ ist nicht richtig), in der dritten und vierten die Energieen für Sonne und Bogen, in der fünften die berechnete Energie der Sonne, falls keine Absorption in der Erdatmosphäre vorhanden wäre, in der letzten Spalte das Verhältniss der corrigirten Sonnenstrahlung zu der des Bogens.

Ablenkung	λ in μ	Sonne	Electr. Lampe	Sonne korr.	Sonne : Lampe
43° 53′	0.373	7.5	1.3	34	26.0
43° 17′	0.398	11.5	1 5	38	21.8
41° 54′	0.489	33.5	5.3	60	14.4
41° 05′	0.587	104.0	10.5	115	11.1
40° 45′	0.663	204.0	22.0	204	10.0
40° 27′	0.749	432.0	43.5	450	9.1
40° 05′	0.96	1073.0	215.0	1763	8.2
39° 54′	1.13	1783.0	459.0	3534	7.7
39° 20′	2.87	1905.0	882.0	5645	6.4
39° 00′	4.3	521.0	235.0	1363	5.8
38° 45′	5.6	75.0	175.0	832	5.3
38° 00′	10.4	19.5	39.0	156	4.0

Nichols und Franklin[5]) führen eine photometrische Messung der Helligkeit in 10 Spectralregionen durch, indem sie mit einer 16kerzigen Glüh-

1) H. C. Vogel, Resultate spectralphotometrischer Untersuchungen. Berl. Ber. 1880. p. 801—811.

2) P. Desains et P. Curie, Recherches sur la détermination des longueurs d'onde des rayons calorifiques à basse temperature. C. R. **90**. p. 1506—1509 (1880).

3) A. Crova et Lagarde, Détermination du pouvoir eclairant des radiations simples. C. R. **93**. p. 959—961 (1881), J. de phys. (2) **1**. p. 162—169 (1882).

4) S. P. Langley, The temperature of the moon. Americ. J. (3) **38**. p. 421—440 (1889), auch Phil. Mag. (5) **29**. p. 31—54 (1890). Ueber die Energievertheilung im prismatischen und normalen Sonnenspectrum liegen noch zahlreiche Angaben von Langley vor, siehe z. B. Ann. chim. et phys. (5) **25**. p. 211—219 (1882); Amer. J. (3) **25**. p. 169—196 (1885); Amer. J. (3) **36**. p. 397—410 (1888).

5) E. L. Nichols and W. S. Franklin, Spectro-photometric comparison of sources of artificial illumination. Amer. J. (3) **38**. p. 100—114 (1889).

lampe vergleichen: Kalklicht, Bogenlicht, Sonnenlicht und Tageslicht, endlich Glühlampen verschiedener Helligkeit.

Dann messen Nichols und Snow[1]) die Intensitäten von glühendem Platin und Zinkoxyd bei verschiedenen Temperaturen zwischen 650° (und 1000° C.); bei Zinkoxyd wächst von etwa 800° die Intensität der kürzeren Wellen relativ viel stärker, was als eine Art von Phosphorescenz bezeichnet wird.

In demselben Jahre vergleicht Rogers[2]) die Helligkeit des Magnesiumlichtes mit der der Argandlampe; von der Wellenlänge 670 $\mu\mu$ bis 450 wächst das Verhältniss von 0,53 bis 8,77, ein Zeichen, wie verhältnissmässig reich das Magnesiumlicht an kurzen Wellenlängen ist. Auch er schliesst daraus auf Phosphorescenz.

Ferner untersuchen Nichols und Crehore[3]) die Emission des Kalklichtes und glauben es auch hier nicht mit reiner Wärmestrahlung zu thun zu haben. Ueber diese Frage, und im Zusammenhang damit über die Emission des Brenners von Auer von Welsbach siehe das nächste Kapitel.

Frl. Köttgen[4]) hat verschiedene Gas- und Oellampen, Auersches Gasglühlicht, Zirkonlicht, Tages- und Sonnenlicht photometrisch verglichen.

Frank Very[5]) macht Versuche mit Steinsalz und Glas. Gaud[6]) vergleicht Bogen- und Glühlampenlicht mit der Sonne.

90.[7]) Da die Strahlung eines festen Körpers von seiner Temperatur abhängt, lag der Versuch nahe, letztere aus der Messung der Strahlung zu ermitteln. Man könnte dabei an vier verschiedene Methoden denken: 1. Kann man die Gesammtenergie messen. 2. Kann man die Energie einer beschränkten Spectralregion mit Thermosäule und Photometer messen. 3. Da das Energiemaximum mit der Temperatur wandert, kann seine Lage die Temperatur angeben. 4. Man kann das Verhältniss der Intensitäten zweier beliebiger Spectralstellen, welches sich wegen Verschiebung des Maximums ändert, benutzen. Crova[8]) denkt noch an eine fünfte Methode, nämlich die Beobach-

---

1) E. L. Nichols and B. W. Snow, On the character of the light emitted by incandescent zinc oxide. Phil. Mag. (5) **33**. p. 19 -28 (1882).

2) F. J. Rogers, Magnesium as a source of light. Amer. J. (3) **43**. p. 301—304 (1892).

3) E. L. Nichols and Mary L. Crehore Studies of the lime light. Phys. Review **2**. p. 36r—169 (1894).

4) E. Köttgen, Untersuchung der spectralen Zusammensetzung verschiedener Lichtquellen. Wiedem. Ann. **43**. p. 793—811 (1894).

5) Frank W. Very, The probable range of temperature on the moon. Astrophys. J. **8**. p. 199—217 (1898).

6) F. Gaud, Sur la spectrophotométrie des lumières électriques. C. R. **129**. p. 759—760 (1899).

7) Die optische Temperaturmessung wird auch besprochen in dem Buche: H. Le Chatelier et O. Boudouard, Mesure des températures élevées. Paris 1900, bei Carré et Naud. Siehe p. 154—180.

8) A. Crova, Étude de l'énergie des radiations émises par les sources calorifiques et lumineuses. J. d. Phys. **7**. p. 357—363 (1878). Siehe auch E. L. Nichols, Amer. J. (3) **19**. p. 42—49 (1880).

tung der kürzesten vom Körper emittirten Wellenlänge. Diese Methode würde gewiss die bequemste sein, aber sie scheint mir vollkommen unbrauchbar, da ihre Ergebnisse von der Lichtstärke nicht nur des Spectralapparates, sondern auch von der der Lichtquelle abhängen. Ein Ende des Spectrums existirt theoretisch ja überhaupt nicht; practisch existirt es und hängt ab vom Emissionsvermögen des betr. Körpers. Man kann freilich sagen, dass bei hohen Temperaturen, auf welche allein es hier ankommt, die Unterschiede aller Körper klein werden; allein hier handelt es sich um die absolute Helligkeit, man wird für denselben Glühkörper verschiedene Werthe erhalten, wenn man mit dem Spectroscop nahe heran geht oder sein Licht durch eine Linse concentrirt, oder wenn man in einigen Metern Entfernung bleibt.

Neuerdings hat Hempel[1]) diese Methode ausprobirt und glaubt sie empfehlen zu sollen. Ich will auf die Arbeit, die mir zahlreiche falsche Vorstellungen zu enthalten scheint, nicht näher eingehen.

Die erste Methode ist naturgemäss am frühesten benutzt worden; sie wäre einwandsfrei und sehr empfindlich für schwarze Körper, bei welchen wir den Zusammenhang zwischen Gesammtemission und Temperatur durch das Stefansche Gesetz kennen. Für andere Körper muss sie zu mehr oder weniger richtigen Resultaten führen. Auf dieser Methode beruhen alle älteren Bestimmungen der Sonnentemperatur. Auch die Messungen von Rossetti[2]) und anderen wären hier zu nennen.

Nach der zweiten Methode haben E. Becquerel[3]) und Violle[4]) zu messen versucht. Dasselbe thut Chatelier[5]), indem er rothes Licht benutzt. Für Eisenoxyd stellt er eine Gleichung auf, die die Intensität des rothen Lichtes als Function der Temperatur angiebt. Nach dieser Gleichung bestimmt er dann z. B. die Temperatur der Glühlampen zu 1800° C., des Bogens zu 4100°, der Sonne zu 7600°, verschiedener in der Technik gebrauchter Oefen u. s. w. Nach dem, was wir jetzt über die Emission fester Körper wissen, ist offenbar auch diese Methode nicht ohne Weiteres richtig, da die Intensität verschiedener Körper verschieden schnell wächst. Nur für schwarze Körper wäre die Methode einwandsfrei und sehr genau wegen des schnellen Wachsens der Intensität einer Wellenlänge, auch sehr bequem, weil man eben nur für eine Stelle des Spectrums Messungen auszuführen hat. Da wir aber gesehen haben, dass für hohe Temperatur und kurze Wellenlängen sich alle Körper dem

1) W. Hempel, Ueber Messung hoher Temperaturen mittels des Spectralapparates. Zs. f. angewandte Chem. **14**. p. 237—242 (1901).

2) Vergl. Bd. I, § 133, 136, 152; diesen Bd. § 51.

3) Siehe diesen Bd. § 51.

4) Siehe diesen Bd. § 60.

5) H. Le Chatelier, Sur la mesure optique des températures élevées. C. R. **114**. p. 214—216 (1892). J. de Phys. (3) **1**. p. 185—205 (1892). Sur les températures développées dans les foyers industriels. C. R. **114**. p. 470—473 (1892). Sur la température du soleil. C. R. **114**. p. 737—739 (1892). Siehe auch diesen Band § 60.

schwarzen stark nähern, so wird für technische Zwecke, wo es ja auf 100° nicht ankommt, die Methode recht brauchbar sein. Nur müsste man ein mehr homogenes schmaleres Stück des Spectrums benutzen, als es Le Chatelier durch seine Gläser ausschneidet.

Dieselbe Methode, in der practischen Ausführung freilich wesentlich verbessert, wenden Holborn und Kurlbaum[1]) an. Sie scheint in dieser Form ausserordentlich geeignet für technische Zwecke. Nebenbei sei bemerkt, dass die Verfasser die Temperatur einer Glühlampe bei normalem Brennen zu 1850° bis 2000° bestimmen, während zwischen 2800° und 2900° ein Durchbrennen des Kohlefadens eintritt.

Die vierte Methode hat Crova[2]) zu verwenden gesucht, wobei er das Emissionsgesetz von Dulong und Petit oder von Becquerel zu Grunde legt. Practisch verfährt er so, dass er für die zu untersuchende Lichtquelle und eine Normalquelle die Helligkeit im Roth gleich macht, dann photometrisch das Verhältniss der Helligkeiten im Grün oder einer anderen Farbe bestimmt. So findet er[3]) z. B., dass wenn man die Helligkeit bei der Wellenlänge 676 für Sonne, electrisches Licht, Kalklicht, Moderateurlampe gleich gross macht und 1000 nennt, die Helligkeiten bei $\lambda = 459\ \mu\mu$ sind: 460, 228, 73, 27. Crova erhält so folgende Bestimmungen: Platin rothglühend 524° C., weissglühend 810° C., Moderateurlampe mit Colzaöl 1000° C., Stearinlicht 1162° C., Gasflamme 1373° C., Kalklicht 1806° C., electrisches Licht 3060° C., Sonne 4049° C. Wie man erkennt, sind alle Temperaturen erheblich zu niedrig ausgefallen.

Später modificirt Crova[4]) die Methode in folgender Weise: denkt man sich zwei Lichtquellen von verschiedener Temperatur in solche Entfernungen gerückt, dass sie gleich hell erscheinen, z. B. eine Bogenlampe und eine Oelflamme, und breitet beide Strahlenbündel zu Spectren aus, so wird das Spectrum der electrischen Lampe im Blau stärker sein, also im Roth schwächer, als das der Oelflamme. Es muss also eine Wellenlänge geben, wo beide Spectren gleich hell sind, und deren Lage giebt dann das Verhältniss der Temperaturen.

91. Die dritte Methode ist zwar weniger empfindlich, als die vorigen, weil die Verschiebung des Maximums mit der Temperatur nur langsam erfolgt,

1) L. Holborn und F. Kurlbaum, Ueber ein optisches Pyrometer. Berl. Ber. 1901. p. 712—719.

2) A. Crova, Étude spectrométrique de quelques sources lumineuses. C. R. **87**. p. 322—325 (1878). Sur la mesure spectrométrique des hautes températures. C. R. **87**. p. 979—981 (1878). Étude de l'énergie des radiations émises par les sources calorifiques et lumineuses. J. de phys. **7**. p. 357—363 (1878). Mesure spectrométrique des hautes températures. J. de phys. **9**. p. 196—198 (1879), C. R. **90**. p. 252—254 (1880). Ann. chim. et phys. (5) **19**. p. 472—550 (1880).

3) C. R. **87**. p. 322—325 (1878).

4) A. Crova, Comparaison photométrique des sources lumineuses de teintes différentes. C. R. **93**. p. 512—513 (1881). Siehe auch: Sur la photométrie solaire. C. R. **95**. p. 1271—1273 (1882).

aber sie ist die zuverlässigste, weil die Lage des Maximums viel weniger von der Natur des emittirenden Körpers abzuhängen scheint, als die Quantität der emittirten Strahlen. Die Methode ist wohl zuerst von W. Michelson[1]) angewandt worden. Wie wir sahen (§ 59), ergab seine Theorie $\lambda_{max}\sqrt{T} = \text{Const.}$ Er verwendet dies falsche Resultat, um aus Langleys[2]) Beobachtungen über die Lage des Maximums der Sonne und des Kupfers bei verschiedenen Temperaturen die Constante und die Temperatur der Sonne zu berechnen. Es ergiebt sich für die Sonne 40000° C. Rubens[3]) leitet fälschlich aus Langleys Zahlen das Gesetz $\lambda_{max}\sqrt{T} = \text{Const.}$ ab. Ebert[4]) berechnet dann aus diesem „Rubensschen Gesetz" in Verbindung mit einer erstaunlichen Begründung dafür, dass die Sonne wie ein schwarzer Körper strahle, ihre Temperatur ebenfalls zu 40000° C.

Der Erste, der hier sachgemäss vorgegangen ist, ist wieder Paschen[5]). Die Gleichung $\lambda_m T = \text{Const}$ ergiebt sich zwar aus dem Strahlungsgesetz sowohl von Kövesligethy als von Weber, aber da beide Gesetze im übrigen falsch sind, war natürlich nicht zu ersehen, ob dies Resultat richtig sei. Dann hatte Wien dasselbe Gesetz theoretisch wohl begründet, und Paschen fand es experimentell für eine Anzahl von Körpern sehr nahe richtig. Die Constante ergiebt sich aus der Strahlungsgleichung von Paschen zu: $\text{Const} = \frac{c_2}{\alpha}$. Die Wellenlänge des Maximums lässt sich nach der § 70 besprochenen Methode recht genau bestimmen.

Paschen setzt nach seinen Beobachtungen $\lambda_m T = 2700$; indem er dann für das Sonnenspectrum nach Langleys Curven das Maximum bei 0,5 μ annimmt, erhält er für die Temperatur der Sonne 5130° C. Da sich später für den schwarzen Körper $c_2 = 14500$, $\alpha = 5$ ergiebt, so würde man die Constante zu 2900 erhalten und die Sonnentemperatur 5530° C.

Lummer und Pringsheim[6]) wenden dieselbe Methode an, und führen die Betrachtungen noch etwas weiter aus. Sie erhalten bei dem schwarzen Körper für $\lambda_m T$ das Product 2940. Um die Temperatur irgend einer Lichtquelle genau zu erhalten, braucht man ihre Strahlung nur in die eines schwarzen Körpers zu verwandeln, indem man die Quelle nach dem Vorschlag von Paschen

---

1) W. Michelson, J. de phys, (2) **6.** p. 467—479 (1887). Kurz darauf weist auch Lord Rayleigh auf diese Methode hin: On the character of the complete radiation at a given temperature. Phil. Mag. (5) **27.** p. 460—469 (1889).

2) S. P. Langley, Americ. J. (3) **31.** p. 1—12 (1886).

3) H. Rubens, Wiedem. Ann. **53.** p. 267—286 (1894), siehe p. 284.

4) H. Ebert, On the electromagnetic nature of the solar radiation and on a new determination of the temperature of the sun. Astrophys. J. **2.** p. 55—57 (1895).

5) F. Paschen, Ueber Gesetzmässigkeiten in den Spectren fester Körper und über eine neue Bestimmung der Sonnentemperatur. Göttinger Nachr. 1895. Auch Astrophys. J. **2.** p. 202—211 (1895).

6) O. Lummer und E. Pringsheim, Temperaturbestimmung fester glühender Körper. Verh. deutsche phys. Ges. **1.** p. 230—235 (1899).

in die Mitte einer spiegelnden Halbkugel setzt. Aber auch ohne das wird die Strahlung vieler Lichtquellen nahezu wie die eines schwarzen Körpers sein. oder wenigstens zwischen solcher Strahlung und der des Platins liegen. Das wird für alle Lichtquellen gelten, deren Energiecurven ihrer Gestalt nach sich nicht erheblich von der des schwarzen Körpers unterscheiden. Für blankes Platin finden Lummer und Pringsheim das Product 2630, so dass für die Temperatur die Grenzgleichungen gegeben sind:

$$\lambda_m T = 2940 \text{ und } \lambda_m T = 2630.$$

Für eine Reihe von Lichtquellen finden die Verfasser die Energiecurve ähnlich der des schwarzen Körpers und berechnen danach folgende Tabelle:

	λ_{max}	T_{max}	T_{min}
Bogenlampe .	0.7	4200° abs.	3750° abs.
Nernstlampe .	1.2	2450	2200
Auerlampe . .	1.2	2450	2200
Glühlampe . .	1.4	2100	1875
Kerze . . .	1.5	1960	1750
Argandlampe .	1.55	1900	1700

Für die Sonne würden sich, wenn man das Maximum bei 0,5 annimmt. die Grenzen 5880° und 5260° abs. ergeben; doch ist noch nicht nachgewiesen. dass ihre Energiecurve denselben Gesetzen folgt, wie die obiger Strahler.

Auch ohne die Lage des Maximums selbst zu beobachten, kann man aus der Bestimmung einiger isochromatischer Curven die Temperatur ermitteln. Dabei ist dann wegen ihrer grossen Empfindlichkeit die photometrische Methode sehr zweckmässig; für die kurzen sichtbaren Wellenlängen und alle erreichbaren Temperaturen ist es ganz gleichgültig, ob man das Wiensche oder das Plancksche Strahlungsgesetz zu Grunde legt, da λT unter 3000 bleibt. In dieser Weise hat zuerst Wanner[1]) die Temperatur des Kohlebogens zu 3600° bis 3800° ermittelt, die des Zircons im Sauerstoff-Leuchtgasgebläse zu 2360°. Später benutzen Lummer und Pringsheim[2]) dieselbe Methode für eine Glühlampe mit starkem Faden und finden bei verschiedenen Stromstärken folgende absolute Temperaturen:

Stromstärke in Amp. . .	9.46	12.87	15.12
Temperatur	1759	2037	2190

92. Während bisher die emittirte Energie als in willkürlichem Maass gemessen vorausgesetzt wurde, wird es sich empfehlen, noch mit einigen Worten auf die absolute Grösse derselben einzugehen. Man pflegt sie auszudrücken

1) H. Wanner, Photometrische Messungen der Strahlung schwarzer Körper. Drudes Ann. 2. p. 141—157 (1900).

2) O. Lummer und E. Pringsheim, Temperaturbestimmung hocherhitzter Körper (Glühlampe etc.) auf bolometrischem und photometrischem Wege. Verh. deutsche phys. Ges. 3. p. 36—46 (1901).

entweder durch den Werth σ des Stefanschen Strahlungsgesetzes, oder durch $S_{100} - S_0$, d. h. durch die Wärmemenge in Calorien, welche ein schwarzer Körper von 1 cm² Oberfläche bei 0° von einem solchen bei 100° in der Secunde erhält. Aus den Versuchen von Dulong und Petit hat Ferrel[1]) diese Grösse berechnet. Lehnebach[2]) hat sie für blankes und berusstes Glas bestimmt, fälschlich für beide den gleichen Werth erhalten; aus den Versuchen von Kundt und Warburg[3]), ebenso aus denen von Graetz[4]) mit sich abkühlenden Thermometern lässt sich die Grösse berechnen. Christiansen[5]) hat sie mit einer berussten Kupferplatte bestimmt. Wohl die genauesten Bestimmungen verdanken wir Kurlbaum[6]); sie beziehen sich auf den schwarzen Körper.

Ich will die Methoden nicht weiter auseinander setzen, sondern mich damit begnügen, die Zahlen[7]) anzugeben.

Beobachter	$S_{100}-S_0$	$\sigma \cdot 10^{12}$
Dulong u. Petit . . .	0.015	1.08
Kundt u. Warburg . .	0.014	1.01
Graetz	0.0150	1.08
Christiansen	0.0167	1.21
Kurlbaum	0.0176	1.28

Die Dimension der Zahlen ist: $\frac{\text{g — Calorien}}{\text{cm}^2 \text{ sec.}}$

93. Die Emission eines beliebigen Körpers lässt sich berechnen aus seiner Absorption und der Emission des schwarzen Körpers; umgekehrt lässt sich auf die Emission aus der Absorption schliessen. Die absorbirte Menge aber ist für undurchsichtige Körper complementär zur reflectirten Menge (§ 26). Es würde daher sehr wichtig sein, wenn über das Reflexionsvermögen der Körper bei verschiedenen Temperaturen und für verschiedene Wellenlängen eingehende Untersuchungen gemacht würden. Bisher liegen solche nicht vor, sondern nur einige wenige Notizen. Nichols[7]) bemerkt, dass bei undurchsichtigen Körpern im Allge-

1) W. Ferrel, The law of thermal radiation. Americ. J. (3) **38**. p. 3—29 (1889).

2) A. Lehnebach, Bestimmung des Emissionsvermögens schwarzer Körper mittelst der Eiscalorimetrischen Methode. Pogg. Ann. **151**. p. 96—108 (1874).

3) A. Kundt und E. Warburg, Ueber Reibung und Wärmeleitung verdünnter Gase. Pogg. Ann. **156**. p. 177—211 (1875), siehe p. 207.

4) L. Graetz, Ueber das Gesetz der Wärmestrahlung und das absolute Emissionsvermögen des Glases. Wiedem. Ann. 11. p. 913—930 (1880).

5) C. Christiansen, Absolute Bestimmung des Emissions- und Absorptionsvermögens für Wärme. Wiedem. Ann. **19**. p. 267—283 (1883).

6) F. Kurlbaum, Ueber eine Methode zur Bestimmung der Strahlung in absolutem Maass und die Strahlung des schwarzen Körpers zwischen 0 und 100 Grad. Wiedem. Ann. **65**. p. 746—760 (1898). Siehe auch Wiedem. Ann. **51**. p. 591 - 592 (1894).

7) Auf Grund der Zahl von Kurlbaum, des Stefanschen Gesetzes und des Werthes der Solarconstante nach Langley resp. Ångström berechnet Warburg die Temperatur der Sonne zu 6249 resp. 6737° C. Verhdl. deutsche phys. Ges. **1**. p. 269—271 (1899).

7) E. L. Nichols, Upon an optical method for the measurement of high temperatures. Americ. J. (3) **19**. p. 42—49 (1880).

meinen die Absorption mit der Temperatur wachsen müsse, da mit ihr die Brechung abnehme und daher auch die Reflexion. Für Körper mit metallischer Reflexion gelte das nicht. Er bestimmt dann durch einen freilich nicht sehr sicheren Versuch das Absorptionsvermögen des Platins bei 1650° zu 0,7597, während de la Provostaye und Desains für kaltes Platin 0,323 fanden. Also auch hier zeigt sich sehr starke Zunahme mit der Temperatur, d. h. das Platin nähert sich dem schwarzen Körper auch in Bezug auf Absorption.

Nach den Emissionsversuchen wächst die Gesammtstrahlung von Platin nach der 5,4ten (Paschen) oder 5ten (Lummer) Potenz der absoluten Temperatur. Daraus würde folgen, dass das Absorptionsvermögen nach der 1,4ten resp. 1ten Potenz von T wachsen muss. Dem entsprechen obige Zahlen freilich gar nicht.

Ferner haben Nichols und Snow[1]) für verschiedene Substanzen, die auf einem electrisch zu erhitzenden Platinblech aufgetragen waren, das Reflexionsvermögen gemessen. Es zeigte sich, dass dasselbe mit steigender Temperatur abnimmt, und zwar meist für kürzere Wellen stärker, so dass das reflectirte Licht röthlicher wird. Auch das entspricht ganz dem, was wir für die Annäherung der Körper mit steigender Temperatur an schwarze aus der Emission kennen gelernt haben. Für Russ finden die Verfasser eine sehr geringe Aenderung mit der Temperatur, aber in demselben Sinne.

Königsberger[2]) misst die Absorption fester Körper bei verschiedenen Temperaturen für verschiedene Wellenlängen des sichtbaren Spectrums. Er findet, dass bei den Körpern, deren Absorption bei kurzen Wellen liegt, dieselbe mit steigender Temperatur nach längeren Wellen rückt; ebenso verhält sich die Absorption im Roth oder Ultraroth. Dasselbe gilt für Absorptionsbanden von Flüssigkeiten und, wie er meint, von Gasen, nicht für Absorptionslinien.

Bei Metallen ist die Absorption unabhängig von der Temperatur.

94. Es ist an anderer Stelle[3]) erwähnt worden, dass die Absorption mit zunehmender Dicke unbegrenzt anwächst, während die Emission bei unendlicher Dicke ein Maximum erreicht, nämlich wenn von der Strahlung einer weiter hinzukommenden Schicht grade soviel durch die schon vorhandenen absorbirt wird, als sie emittirt. Wenn man daher das Emissionsvermögen von Substanzen messen will, muss die Schichtdicke genügend gross sein. Wenn man, wie gewöhnlich, die Substanzen von hinten erhitzt, indem sie auf einen Leslieschen Würfel oder ein Platinblech aufgetragen sind, so wird andererseits der Tempe-

---

1) E. L. Nichols and B. W. Snow, The influence of temperature on the colour of pigments. Phil. Mag. (5) **32**. p. 401—424 (1891).

2) J. Königsberger, Ueber die Abhängigkeit der Absorption des Lichtes in festen Körpern von der Temperatur. Habilitationsschrift Freiburg 1900. Auch Drudes Ann. **4**. p. 796—810 (1901).

3) Siehe § 42.

raturunterschied[1]) zwischen der Wärmequelle und der strahlenden Oberfläche mit wachsender Dicke grösser, die Strahlung nimmt ab.

Solche Betrachtungen wurden von Villari[2]) gemacht: er trägt auf einen Leslieschen Würfel eine, zwei, drei u. s. w. Schichten verschiedener Substanzen auf und misst jedesmal die Strahlung. Dann zeigt sich, dass dieselbe erst wächst, dann wieder abnimmt. Für Russ fand sich das Maximum, wenn die Schichtdicke 0,202 resp. 0,069 mm betrug, je nachdem der Russ aus einer Flamme auf der Oberfläche niedergeschlagen war, oder aus Schwefelkohlenstoff.[3])

Ganz ähnliche Versuche macht Hull[4]), indem er einen Leslieschen Würfel mit immer mehr Schellackschichten überzieht und die Strahlung mit der einer Russfläche vergleicht. Bei einer Schicht von 0,0001 mm betrug die Strahlung nur 16 % von der des Russes, stieg bei 0,05 mm Dicke auf 99,3 % und wuchs endlich auf 102 %. Diese Thatsachen mahnen zu grosser Vorsicht bei Ermittlung von Emissionsvermögen.

95. Eine Frage mag noch kurz berührt werden. Es kann nicht zweifelhaft sein, dass das Emissionsvermögen der Körper in Beziehung zu ihren sonstigen Eigenschaften stehen muss; es liegt nahe, z. B. an die Wärmeleitungsfähigkeit oder die ihr sehr nahe proportionale electrische Leitungsfähigkeit zu denken. Solche Beziehungen hat schon Stewart[5]) hervorzuheben gesucht; er meint, gute Strahler müssen auch gute Leiter sein. Dann hat in neuerer Zeit Wiedeburg[6]) die Gesammtstrahlung zahlreicher Metalle messen wollen. Mir scheinen indessen seine Versuche ganz unzureichend, und daher sein Resultat, dass die Strahlung in derselben Reihenfolge zunimmt, wie der electrische Widerstand, mehr als zweifelhaft.

Sorgfältige Versuche in dieser Richtung bei verschiedenen Temperaturen wären daher sehr erwünscht. Noch weit wichtiger freilich wäre die Untersuchung der spectral zerlegten Strahlung einer möglichst grossen Anzahl von Stoffen, namentlich auch solcher, die sich vom schwarzen Körper möglichst weit entfernen; über ihr Verhalten wissen wir noch gar nichts.

96. Die festen und flüssigen Körper geben in Emission ein continuirliches Spectrum. Eine Ausnahme von diesem Gesetze machen nur einige der

1) Ueber Temperaturdifferenzen bei einem einseitig erwärmten Platinblech hat F. Kurlbaum einige Versuche gemacht: Temperaturdifferenz zwischen der Oberfläche und dem Innern eines strahlenden Körpers. Drudes Ann. **2**. p. 546—559 (1900).

2) E. Villari, Sul potere emissivo e sulla diversa natura del calorico emesso da diverse sostanze riscaldate a 100 gradi. Nuovo Cim. (3) **4**. p. 5—34 (1878).

3) Vergleiche dazu F. Kurlbaum, Aenderung der Emission und Absorption von Platinschwarz und Russ mit zunehmender Schichtdicke. Wiedem. Ann. **67**. p. 846—858 (1899). E. Villari, Nuovo Cim. (4) **11**. p. 436—438 (1900).

4) E. G. Hull, On the radiating power of shellac films of various thickness (1878). Dublin Proc. (2) **2**. p. 90—91 (1880).

5) B. Stewart, Researches on radiant heat. Edinb. Trans. **22**. p. 1—20 (1861), siehe p. 20.

6) O. Wiedeburg, Vergleichende Messungen der Wärmestrahlung von Metallen. Wiedem. Ann. **66**. p. 92—110 (1898).

seltenen Erden, welche ein discontinuirliches Spectrum mit relativ scharfen Bändern und Linien zeigen. Diese ganz isolirt stehende und bisher noch nicht erklärte Thatsache soll im nächsten Bande zusammen mit den Absorptionsspectren dieser Körper besprochen werden.

Das von den Auerbrennern ausgesandte Licht werde ich nicht hier, wo es eigentlich als Licht eines festen Körpers hingehörte, besprechen, sondern erst im nächsten Kapitel, wenn die Vorstellungen, die sich für leuchtende Gase entwickelt haben, behandelt sind.

KAPITEL III.

STRAHLUNG DER GASE.

ERSTER ABSCHNITT.

Die Energiequellen der Emission.

a) Licht und Wärme.

97. Wir haben im vorigen Kapitel die Spectra der festen Körper besprochen und gefunden, dass Experiment und Theorie vereint in den letzten Jahren zu einer erfreulichen Einsicht in die Verhältnisse geführt haben. Die festen Körper sind vor den übrigen dadurch ausgezeichnet, dass bei ihnen nach allgemeiner Annahme das Glühen, (durch welche Bezeichnung Phosphorescenz ausgeschlossen wird), eine ausschliessliche Folge von Wärmezufuhr ist, die Strahlungsenergie auf Kosten von Wärme geschaffen wird, und daher das Kirchhoffsche Gesetz bei ihnen streng gültig sein muss. Dagegen fanden wir, dass die Spectra der festen Körper sehr wenig characteristisch für den einzelnen Körper sind: es sind im Wesentlichen alles continuirliche Spectra, die für die meisten Körper bei gleicher Temperatur einander ähnlich sind, sich fast nur quantitativ unterscheiden; und selbst der quantitative Unterschied wird bei höheren Temperaturen für Körper, die so verschieden sind, wie etwa Russ, Eisenoxyd und Porzellan immer unbedeutender. So wichtig somit auch diese continuirlichen Spectra in anderer Beziehung sein mögen, z. B. zu einer Temperaturbestimmung, zu einer spectralen Analyse, zur Erkennung des Stoffes, von welchem die Strahlung ausgeht, eignen sie sich nicht; nicht einmal zeigen sie uns an, dass der Körper ein fester sei; denn der Satz, dass feste Körper continuirliche Spectra geben, ist nicht umkehrbar; auch Dämpfe und Gase können continuirliche Spectra geben.

Der gewöhnliche Fall freilich ist, dass die Dämpfe und Gase discontinuirliche Spectra erzeugen und sich dadurch von den festen Körpern unterscheiden. Sie allein zeigen erhebliche qualitative Unterschiede und gestatten damit eine spectroscopische Untersuchung und Unterscheidung. Andererseits ist bei ihnen der Ursprung des Lichtes vielfach recht unbekannt: während man früher auch bei ihnen das Licht nur durch Wärme erzeugt dachte, hat sich im Lauf der Jahre immer mehr die Ansicht Bahn gebrochen, dass dies nur in einigen Fällen richtig ist, dass sehr oft das Leuchten mit der etwa gleichzeitig vorhandenen Temperatur nur indirect zu thun hat, dass jedenfalls Licht und Wärme auch getrennt vorkommen können. Wie weit das aber in den einzelnen Fällen richtig ist, und auf Kosten welcher anderen Energie das Licht dabei erzeugt

wird, das ist bis jetzt meist noch nicht aufgeklärt; wir bewegen uns überall auf dem Boden recht unsicherer und sich widersprechender Hypothesen.

Noch sehr viel verwickelter aber werden die Verhältnisse durch die erheblichen Unterschiede in dem Character der verschiedenen Spectra, welche wir beobachten; ich will hier nur den fundamentalen Unterschied, den zwischen Linien- und Bandenspectren nennen. Um solche Unterschiede zu erklären, können wir uns nicht damit begnügen, nach der Energiequelle des Lichtes zu fragen, sondern wir müssen auf den Mechanismus des Uebergangs der Energie aus der einen Form in die andere eingehen. Während bei den festen Körpern relativ einfache Vorstellungen genügen, uns wenigstens das Auftreten des continuirlichen Spectrums plausibel zu machen, tritt uns bei den discontinuirlichen Spectren eine Fülle neuer Hypothesen entgegen, die schliesslich doch alle unbefriedigt lassen, und nicht viel mehr leisten, als dass sie die eine oder andere Seite der Erscheinungen an anderweitig besser bekannte Erscheinungen anknüpfen oder mit ihnen vergleichen.

98. Wenn uns somit in diesem Kapitel die Aufgabe vorliegt, zu untersuchen:

1. Auf Kosten welcher Energie entsteht das Licht, und

2. Wie wird diese Energie in Licht umgewandelt,

so würde ich am liebsten darauf antworten: von beidem wissen wir noch gar nichts. Allein damit wäre dem Fortschreiten der Wissenschaft ein schlechter Dienst geleistet, und so müssen wir denn die verschiedenen aufgestellten Hypothesen besprechen, und aus ihnen das Berechtigte von dem Unberechtigten zu sondern versuchen.

Es giebt eine grosse Anzahl von Bedingungen, unter welchen verschiedenartige Körper Licht aussenden. Es wird sich empfehlen, zunächst eine Eintheilung der Phänomene in grössere Klassen vorzunehmen, die sich durch gemeinsame Eigenschaften auszeichnen. Dabei ist aber zu bemerken, dass schon dieser erste Schritt hypothetisch ist, dass man recht wohl eine andere Eintheilung vornehmen könnte. Ich unterscheide:

I. Glühphänomene. II. Erscheinungen der Fluorescenz und Phosphorescenz. III. Das von organischen Wesen ausgesandte Licht.

I. Zu den G l ü h p h ä n o m e n e n rechne ich alle die Fälle der Lichtemission, bei welchen das Licht auf Kosten einer Energie entsteht, die nicht periodischer Natur ist. Dadurch ist also Phosphorescenz und Fluorescenz ausgeschlossen. Wir können hier unterscheiden:

a) Das Glühen in Folge von Erwärmung. Hierher gehört also vor allem das Leuchten fester erhitzter Körper. Dann aber werden wir auch die Fälle, wo Licht durch Reibung, durch schnelle Compression, durch Zusammenstoss, durch Zerbrechen, durch Krystallisiren u. s. w. auftritt, hier anzuführen haben. Alle diese anderen Fälle sind von sehr untergeordneter Bedeutung und kaum untersucht. (Siehe den Abschnitt III dieses Kapitels.) Vielleicht gehören in diese Klasse,

wie Lord Rayleigh[1]) bemerkt, die Nebelflecke und Cometen, vielleicht auch die neuen Sterne.

b) Das Glühen in Folge von electrischen Einwirkungen. Dazu gehören alle Methoden, Gase und Dämpfe leuchtend zu machen, namentlich also die Geisslerschen Röhren. Zum Theil wird hierher auch das Licht der Funken von festen Körpern und Flüssigkeiten gehören, obgleich es möglich erscheint, dass wir hier zum Theil auch eine reine Wirkung der Wärme haben. Einen noch geringeren Einfluss möchte ich der electrischen Wirkung beim Bogenlicht zuschreiben; ich glaube, wir haben es hier im Wesentlichen mit einer thermischen Strahlung zu thun, die aber freilich durch die sich im Bogen abspielenden electrischen Processe mehr oder weniger modificirt werden kann. Durch electrische Energie wird wahrscheinlich auch das Nordlicht erzeugt werden; auch die Protuberanzen[2]) und Cometen werden von manchen Astronomen hier aufgezählt werden.

c) Das Glühen in Folge von chemischen Processen. Während ein grosser Theil des von unseren Flammen ausgesandten Lichtes reine Wärmeemission ist, nämlich das ein continuirliches Spectrum gebende Licht der festen Kohletheilchen in der Flamme, wird ein anderer Theil in neuerer Zeit sehr allgemein auf Rechnung der in allen Flammen sich abspielenden chemischen Processe geschoben. Ferner gehört hierher das Licht, welches bei langsam erfolgenden chemischen Processen, namentlich bei Oxydationen, häufig beobachtet worden ist. Vielleicht gehört auch das Licht, welches ich unter III aufgeführt habe, hierher, indem es ebenfalls auf Oxydationsprocessen zu beruhen scheint.

II. Zu den Erscheinungen der Fluorescenz und Phosphorescenz rechne ich alle die Fälle, bei welchen Wellen von einem Körper absorbirt werden, worauf der Körper selbst die absorbirte Energie wieder wenigstens theilweise in Form von Wellen ausgiebt. Gewöhnlich entspricht die emittirte Energie einer anderen Schwingungszahl, als die absorbirte. Die wichtigste Erregungsquelle ist hier das Licht, namentlich kurzwelliges, doch rechne ich auch die Erregung durch electrische Funken, durch Kathodenstrahlen, Röntgenstrahlen u. dergl. hierher. Wir wissen zwar noch nicht, was eigentlich diese Strahlen sind, aber in ihrer Wirkung zur Erregung von Licht sind sie jedenfalls einander so verwandt und das erregte Licht meist so gleichartig mit dem durch Licht erregten, dass man keine Scheidung vornehmen kann.

Die Namen Fluorescenz und Phosphorescenz werden oft in anderem Sinne gebraucht, man findet z. B. vielfach vom Fluoresciren der Gase in Geisslerschen Röhren gesprochen; es sieht bei manchen Autoren so aus, als wollten

1) Lord Rayleigh, Light. Encycl. Brit. 9th ed. Vol. **14.** p. 577—614 (1882).

2) Schon Kirchhoff soll nach Roscoe die Möglichkeit ins Auge gefasst haben, dass in den Protuberanzen electrische Entladungen das Leuchten bedingen. Nat. 1. p. 532—533 (1870). In neuerer Zeit ist diese Vermuthung sehr häufig geäussert, freilich wie mir scheint, ganz ohne genügende Begründung.

sie jede Lichterregung, welche nicht auf Wärme beruht, mit diesem Namen bezeichnen. Ich halte das für unzweckmässig; wir haben es offenbar in den Fällen, wo etwa Wasserstoff oder Sauerstoff im Geisslerrohr durch Ruhmkorff-Entladung ihr Spectrum zeigen, und in denen, wo das Phosphorescenzlicht des Nachtleuchtens sichtbar wird, mit ganz anderen Vorgängen zu thun. Das zeigen schon die Spectra, welche im einen Falle aus relativ scharfen Linien bestehen, im zweiten aber im Allgemeinen aus ganz unscharfen Bändern, wie wir sie etwa bei absorbirenden festen und flüssigen Körpern finden.[1]) Wenn auch in einigen, besonders von Crookes unter dem Einfluss von Kathodenstrahlen erzeugten Phosphorescenzspectren ziemlich scharfe Linien vorkommen mögen, (genauere Angaben oder Originalphotographien mit genügender Auflösung sind nicht publicirt worden), so glaube ich doch, dass sie weit von der Schärfe der Linien der Emissionsspectra im luftverdünnten Raum entfernt sind.

Diese ganze Klasse von Erscheinungen werde ich in diesem Bande wohl gelegentlich zu berühren haben, ich will sie aber nicht eingehender besprechen. Das soll erst im dritten Bande zusammen mit den Erscheinungen der Absorption geschehen. Ich will hier nur noch bemerken, dass vielleicht ein Theil dieser Erscheinungen im nahen Zusammenhang mit der Gruppe Ic steht, dass wir es also mit chemischen Wirkungen zu thun haben.

III. Ueber das von Thieren und vielen niederen Organismen ausgesandte Licht ist auch nur sehr wenig bekannt. Es scheint auf langsamer Oxydation zu beruhen. Spectroscopisch ist es von geringem Interesse, ich werde mich daher, ebenfalls im folgenden Bande, mit einem kurzen Abschnitte darüber begnügen können.

99. Die Vorstellung, dass Körper leuchten können, ohne erhitzt zu sein, ist noch verhältnissmässig jung. Die gegentheilige Annahme liegt in der That viel näher, da wir im Allgemeinen immer finden, — wenigstens bei den festen und flüssigen Körpern, — dass Temperatursteigerung zu Lichtemission führt. Da ferner unsere Flammen scheinbar keine festen Körper enthalten und gleichzeitig leuchten und erhitzen, da der electrische Funke zweifellos auch heiss ist, da endlich in einem einigermaassen engen Geisslerrohr die bedeutende Temperatur leicht in die Augen fällt, so schien es selbstverständlich, stets die Wärme als Ursprung des Lichtes anzusehen. Die meisten älteren Autoren halten es gar nicht für nöthig, das erst auszusprechen, anderen sind wenigstens bei den electrischen Glühphänomenen andere Erklärungen als möglich erschienen, so dass sie es für nöthig erachten, die directe Wirkung der Wärme auszusprechen. Es mögen hier nur einige wenige Zeugnisse für diese Auffassung angeführt sein: Wheatstone[2]) sagt, das Licht des Funkens komme „solely from the volatilization and ignition of the ponderable matter of the

1) Auch E. Wiedemann macht auf die Unzweckmässigkeit der Bezeichnung Phosphorescenz oder Fluorescenz für electrisch leuchtende Gase aufmerksam. Wiedem. Ann. **35**. p. 220 (1888).

2) Ch. Wheatstone, Chem. News **3**. p. 198–209 (1861), Vortrag gehalten 1835.

conductor." — Brewster[1]) spricht auch überall von der Verbrennung der Substanzen, die ihm Spectra zeigen. Draper[2]) führt die verschiedenen Farben der Flammenspectra direct auf verschiedene Temperaturen zurück. Ångström[3]) überlegt schon die Möglichkeit einer anderen Lichterregung bei Funkenspectren; er sagt: „es ist das Luftspectrum nicht eigentlich als ein Resultat der Verbrennung des Stickstoffs in Sauerstoff zu betrachten, sondern als ein einfaches Glühphänomen. — Eine andere Frage ist die: ob das Glühen der Gastheilchen direct durch die Fortpflanzung der Electricität oder ganz mechanisch durch die Bewegung der Metalltheilchen zu Stande kommt. Dies letztere scheint hauptsächlich der Fall zu sein". Masson[4]) sagt: „L'étincelle électrique est la radiation lumineuse d'une portion de conducteur solide, liquide ou gazeux, échauffé j'usqu'à l'ignition par un courant électrique quelconque." — Auch Plücker[5]) erklärt das Leuchten der Gase in Geisslerschen Röhren für eine reine Wärmewirkung. — Kirchhoff und Bunsen[6]) haben bei den Flammen offenbar auch nur an eine Wärmewirkung gedacht, da sie die Temperatur derselben besprechen. — Dibbits[7]) endlich hebt ausdrücklich hervor, das Leuchten der Gase und Dämpfe beruhe nicht auf einer chemischen Wirkung, sondern ausschliesslich auf Temperatursteigerung.

100. Die Vorstellung, dass Leuchten auch ohne Temperatursteigerung eintreten könne, ist wohl zuerst durch die wohlbekannten Erscheinungen der Phosphorescenz wachgerufen worden, und es finden sich gelegentlich in der älteren Litteratur Bemerkungen, dies oder jenes Licht sei Phosphorescenzlicht, wobei sich die Autoren aber wohl selbst nicht klar waren, was sie damit sagen wollten. Die erste bestimmte Angabe, Licht könne durch chemische Processe direct hervorgerufen werden, welche ich gefunden habe, stammt von Petrie[8]), der dadurch das Leuchten des Phosphors und ähnlicher Körper erklären will. Er sagt, durch chemische Einwirkung entstehe eine Bewegung der Moleceln und Atome, die sich zum Theil in transversale Aetherbewegung umsetzen, d. h. Licht geben könne. Auch Kirchhoff schliesst bei dem Be-

1) D. Brewster, On luminous lines in certain flames corresponding to the defective lines in the sun's light. Rep. Brit. Ass. 1842, Not. & Abstr. p. 15.

2) J. W. Draper, On the production of light by chemical action. Phil. Mag. (3) **32**. p. 100—114 (1848).

3) A. J. Ångström, Optische Untersuchungen. Svensk. Vetensk. Akad. Handl. 1852. p. 229—232. Pogg. Ann. **94**. p. 141—165 (1855), Phil. Mag. (4) **9**. p. 327—342 (1855).

4) A. Masson, Études de photométrie électrique. Ann. chim. et phys. (3) **45**. p. 385—454 (1855).

5) J. Plücker, Ueber die Constitution der electrischen Spectra der verschiedenen Gase und Dämpfe. Pogg. Ann. **107**. p. 497—538, 638—643 (1859).

6) G. Kirchhoff, und R. Bunsen, Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen. Pogg. Ann. **110**. p. 160—189 (1860).

7) H. C. Dibbits, Ueber die Spectra der Flammen einiger Gase. Pogg. Ann. **122**. p. 497—545 (1864). Siehe auch: De Spectraal-Analyse, Rotterdam bei Tassemeijer, 1863, p. 175 u. folg.

8) W. Petrie, Phosphorescence of potassium. Rep. Brit. Ass. 1850, Not. & Abstr. p. 59.

weise seines Satzes [1]) ausdrücklich solche Fälle aus, wo durch chemische Processe oder durch Phosphorescenz Lichtenergie verbraucht oder geschaffen werde; er scheint indessen dabei mehr an die wirkliche Fluorescenz und Phosphorescenz und an den Energieverbrauch bei photochemischen Processen gedacht zu haben. Jedenfalls scheint es nicht, dass er es für wahrscheinlich gehalten habe, in den Flammen und Funken handle es sich um etwas anderes, als um Temperaturemission, da er die Umkehrungserscheinungen in Flammen als Stütze für seinen Satz anführt. Allerdings sagt er auf p. 295 derselben Abhandlung: „Eine Ausnahme" (keine Umkehrung) „könnte nur eintreten bei einer Flamme, bei der ein Theil des Lichtes unmittelbar durch chemischen Process hervorgerufen würde, oder bei einer Flamme, die fluorescirte. Die Versuche müssen entscheiden, ob es solche Flammen giebt."

Hoppe-Seyler [2]) bespricht ausführlich seine Anschauungen über die Entstehung des Lichtes, und sagt dabei: „Die Intensität der Lichtentwicklung ist abhängig von der Grösse der Excursionen der Atome, sie ist daher besonders gross beim Zerfall der chemischen Molecüle und Bildung neuer Körper." Sein Schüler Hofmann [3]) sagt bei Gelegenheit der Phosphorflamme: „Der chemische Process am Mantel der grünen Flamme selbst veranlasst die Aussendung von Strahlen ganz bestimmter Brechbarkeit."

Während bei Hoppe-Seyler mehr von einer Verstärkung der sonst vorhandenen Schwingungen durch den chemischen Process die Rede ist, als von einer Erzeugung neuer, finden wir bei Ångström und Thalén [4]) letzteres in Betracht gezogen. Nachdem sie angeführt, dass bei Funkenspectren der Erdalcalien neben den Banden der Oxyde auch stets die Metalllinien auftreten, sagen sie: „Doit-on en conclure, que ces raies soient communes au corps simple et au corps composé? Nous ne le croyons pas. Ou faut-il regarder ces raies comme correspondant aux vibrations, par lesquelles ces corps se décomposent chimiquement?" Auch das verneinen sie; es sei vielmehr immer neben dem Oxyd auch das Metall selbst, wenigstens in Spuren, vorhanden. Ueber die Wirkung der Electricität äussern sie sich hier folgendermaassen: „Il y a deux espèces de décharge électrique, dont l'une est de tension et se fait par explosion ou disruptivement, et l'autre est de quantité et se produit par conduction ou d'une manière continue. Par la décharge disruptive, qui a toujours lieu quand la tension de l'électricité est suffisante, le corps est en général déchiré en ses moindres particules, et ainsi décomposé chimiquement en ses éléments, s'il s'agit d'un corps composé. Le phénomène d'incandescence qui accompagne

1) G. Kirchhoff, Pogg. Ann. **109**. p. 276 (1860).

2) F. Hoppe-Seyler, Ueber die Lichterzeugung durch Bewegung der Atome. Pogg. Ann. **147**. p. 101—105 (1872).

3) K. B. Hoffmann, Ueber die Spectralerscheinungen des Phosphorwasserstoffs und des Ammoniaks. Pogg. Ann. **147**. p. 92—101 (1872).

4) A. J. Ångström et R. Thalén, Recherches sur les spectres des métalloides. Nova Acta R. Soc. sc. Upsal. (3) **9**. (1875).

soit le déchirement mécanique, soit la décomposition chimique, ne peut pas être regardé comme une conséquence de l'augmentation de la température, mais on doit dire au contraire que la haute température est due elle-même à l'influence de la force mécanique ou chimique qui a servi à la décomposition du corps. Disons de plus que, outre la décomposition produite immédiatement par la décharge disruptive, il peut aussi exister d'autres actions chimiques, qui sont pourtant d'une nature tout à fait secondaire.

Quand l'électricité se propage par voie de conduction, on doit distinguer deux espèces différentes d'actions, savoir les actions thermiques, qui appartiennent aux conducteurs eux-mêmes et croissent proportionellement au carré de l'intensité du courant, et en outre les actions qui se manifestent aux surfaces de passage d'un corps à un autre et sont directement proportionelles à l'intensité du courant. Ces dernières actions consistent, si le corps est simple, dans les variations de la température, mais si le corps est composé, dans des effets chimiques, qu'on appelle des actions électrolytiques. Ces deux phénomènes, celui de Peltier aussi bien que l'électrolyse ordinaire, doivent être regardés comme des manifestations différentes de la même force; et l'une ou l'autre de ces actions se produit selon que le corps est simple ou composé.

Ces lois, dont l'évidence est démontrée, quand il s'agit des corps solides ou des fluides, doivent s'appliquer aussi aux corps gazeux, ou l'on doit attendre des actions électrolytiques, aussi bien que des actions chimiques d'un ordre secondaire."

Ångström scheint danach seine Ansichten gegen früher wesentlich geändert zu haben. Uebrigens ist mit dieser langen Auseinandersetzung wenig anzufangen; die Verfasser machen nicht den geringsten Versuch, irgendwo eine der vermutheten Wirkungen nachzuweisen.

101. Es liessen sich noch eine ganze Anzahl Citate von verschiedenen Autoren aus den nächsten Jahren anführen, welche die Möglichkeit des Leuchtens ohne hohe Temperatur aussprechen. Da aber nirgends der Versuch eines Beweises gemacht wird, fördert uns das wenig. Erst E. Wiedemann[1]) stellte einen solchen Versuch an, indem er calorimetrisch die in Geisslerröhren durch einen Funken erzeugte Temperatur maass. (Vergl. Bd. I, p. 204 u. folg.) Er berechnet für die enge Capillare eine Temperatur von mehr als 80000° C. In einem weiten mit der Capillare verbundenen Rohr war gleichzeitig der ganze Querschnitt von Licht erfüllt. Nun glaubte G. Wiedemann[2]) aus älteren Versuchen nachgewiesen zu haben, dass in Röhren mit variablem Querschnitt die Temperatur dem Querschnitt umgekehrt proportional sei. Mit Hülfe dieses Gesetzes berechnet E. Wiedemann für die weiten Theile seiner Röhren geringe Temperaturen von etwa 70° C. — Durch neuere Versuche von

1) E. Wiedemann, Ueber das Leuchten der Gase durch electrische Entladungen. Wiedem. Ann. 6. p. 298—302 (1878).

2) G. Wiedemann, Ueber die Gesetze des Durchgangs der Electricität durch Gase. Pogg. Ann. 158. p. 35—71, 252—286 (1876).

Kerkhoff[1]) ist nun freilich nachgewiesen, dass jenes Gesetz nicht richtig ist, dass die Temperaturen eher umgekehrt proportional den Durchmessern sind, und danach würde Wiedemann etwa 30 Mal höhere Temperaturen in seinen weiten Röhren erhalten haben. Da man aber leicht noch in viel weiteren Röhren das Leuchten erhält, so zeigt dieser Versuch doch, dass unter dem Einfluss electrischer Entladungen die Gase jedenfalls unter 1000° C. leuchten können, also bei einer Temperatur, wo von einer Wärmeemission der Gase keine Rede ist. Auch in weiteren Arbeiten[2]) zeigt Wiedemann, dass das Leuchten in Geisslerröhren bei niedrigen Temperaturen auftreten kann. — Dies Resultat wurde gleich darauf auch von Hasselberg[3]) bestätigt, dann hat Warburg[4]) dasselbe theoretisch abgeleitet, und endlich sind in neuester Zeit genaue Versuche von Wood[5]) und von Kerkhoff ausgeführt worden. Es ist danach heute nicht mehr zweifelhaft, dass das Licht der Geisslerschen Röhren in vielen Fällen keine Wärmeemission ist.

102. Einen entschiedenen Schritt weiter geht Hittorf[6]). Mit einer Batterie von 1600 kleinen Elementen erhält er continuirliche Entladungen, — wenigstens sind sie nach seiner Meinung continuirlich, — durch gasverdünnte Räume. Bei einigen Versuchen benutzt er eine Art Differentialthermometer, welches kleine Druckänderungen im Geisslerrohr anzeigt und welches z. B. bei stärkeren Entladungen die Temperatursteigerung im Rohre deutlich ergiebt. Bei schwächeren Entladungen aber ist keine Temperatursteigerung erkenntlich, trotzdem der ganze Inhalt des Rohres leuchtet, und Hittorf schliesst: „Die Temperatur der Gastheilchen, welche positives Licht aussenden, ist nicht viel von derjenigen der inneren Glasfläche verschieden. Ich habe manchmal feinste Streifen dünnsten Papiers lange Zeit in das positive Licht weiter Röhren aufgehängt und nicht die geringste Spur von Verkohlung bemerken können.“

In solchen weiten Röhren bei schwachen Entladungen erhält man gewöhnlich die Bandenspectra, und Plücker und Hittorf, welche dieselben Spectra erster Ordnung nannten, hatten diese Bandenspectra, welche in Flammen im allgemeinen nicht zu erhalten sind, ganz besonders hohen Temperaturen zugeschrieben und somit solche in den Geisslerschen Röhren angenommen.

---

1) H. Kerkhoff, Ueber Temperaturen in Geissler'schen Röhren. Inaug.-Dissert. Bonn 1900 bei Bach Wwe. Auch Drudes Ann. **2**. p. 327—344 (1901).

2) E. Wiedemann, Wiedem. Ann. **10**. p. 202—257 (1880). Siehe p. 230. Siehe auch Wiedem. Ann. **20**. p. 756—798 (1893).

3) B. Hasselberg, Ueber das durch electrische Erregung erzeugte Leuchten der Gase bei niedriger Temperatur. Mém. de l'acad. imp. St. Pétersb. (7) **27**. Nr. 1, p. 1—17 (1879). Siehe Bd. I, p. 205.

4) E. Warburg, Ueber Wärmeleitung und Temperatur der in Geisslerschen Röhren leuchtenden Gase. Wiedem. Ann. **54**. p. 265—275 (1895). Siehe auch Bd. I, p. 206.

5) R. W. Wood, Experimentelle Bestimmung der Temperatur in Geisslerschen Röhren. Wiedem. Ann. **59**. p. 238—251 (1896). Siehe Bd. I, p. 207 u. folg.

6) W. Hittorf, Ueber die Electricitätsleitung der Gase. Wiedem. Ann. **7**. p. 553—631 (1879).

Das widerruft nun Hittorf, und er scheint jetzt umgekehrt alle Bandenspectra niedrigen Temperaturen, einer „Phosphorescenz“, zuschreiben zu wollen, während die Linienspectra auch weiter hohen Temperaturen überlassen bleiben. Er sagt: „Die stetigen Ströme, welche die galvanische Kette in den Gasen hervorzubringen gestattet, lassen keinen Zweifel, dass den Spectren der ersten Ordnung der Character des Phosphorescenzlichtes zukommt. Alle nichtmetallischen Gase, sie mögen elementare oder Verbindungen sein, lassen sich wahrscheinlich durch den electrischen Strom in den phosphorescirenden Zustand versetzen und besitzen daher ein Spectrum erster Ordnung.“ Weiterhin sagt er: „Mit dem Phosphorescenzcharacter jener Spectren steht im Einklange, dass sich die hellen Linien, obgleich ihr Licht stetig ist, nicht umkehren lassen.“ Er betrachtet dabei das Licht verschiedener fester glühender Körper durch ein 3 cm langes Röhrchen mit leuchtendem Wasserstoff, kann aber die Wasserstofflinien nicht dunkel erhalten.

Hittorf geht aber noch weiter. Nachdem er einige Versuche mit festen phosphorescirenden Körpern beschrieben, welche zeigen, dass bei hoher Temperatur die Phosphorescenz schwach wird oder ganz aufhört, sagt er: „Alle festen Körper phosphoresciren wahrscheinlich bei der Temperatur, in welcher sie rothes Licht auszusenden beginnen, bei der sogenannten dunklen Glühhitze, nicht mehr. Die gewöhnlichen nichtmetallischen Gase verhalten sich anders. Denn die Spectra erster Ordnung, welche schon in niederer Temperatur bei der Leitung des electrischen Stromes auftreten, zeigen manche Gase noch in ihren mit Sauerstoff gespeisten Flammen. Das Licht unserer gewöhnlichen Flammen, welche keine festen Theilchen enthalten, ist noch nicht durch die Temperatur, sondern durch den chemischen Process bedingt und muss als Phosphorescenzlicht betrachtet werden. Denn haben dieselben Gase die Temperatur der Flamme angenommen, ohne in dem chemischen Processe begriffen zu sein, so strahlen sie noch kein vom Auge wahrnehmbares Licht aus. Davon kann man sich überzeugen, wenn man in dem heissesten Theil der Flamme, welche die Bunsensche Lampe mit ganz geöffnetem Schieber giebt, einen an beiden Enden offenen, aus möglichst dünnem Platinbleche gerollten Cylinder von kleinem Durchmesser horizontal aufhängt und um die Strahlen des glühenden Metalles vom Auge abzuhalten, durch eine enge Röhre nach der Axe des Cylinders im dunklen Zimmer blickt. Das Gas innerhalb der Röhre erscheint dem Auge dunkel und verschieden von demjenigen der leuchtenden Flamme. Dasselbe Resultat geben die Gase, welche sich im Innern einer durch Kohlenfeuer weissglühend gemachten Röhre befinden.“

Nachdem Hittorf noch bemerkt, dass auch das electrische Verhalten der Flammengase, die im chemischen Processe begriffen sind, ein anderes sei, als das der nur erhitzten Gase, fährt er fort: „Diese Verhältnisse stehen mit dem Satze, dass alle Körper bei derselben Temperatur Licht von derselben Wellenlänge auszustrahlen beginnen, nicht im Widerspruche. Die gewöhnlichen Gase besitzen bei diesen Temperaturen noch kein merkliches Absorptions-

vermögen und können daher nach Kirchhoffs Satze auch kein solches Emissionsvermögen haben."

Endlich findet Hittorf hier, dass unter Umständen in Geisslerschen Röhren die Gase dunkel sein können, während ihre Temperatur so hoch ist, dass dicke Electroden weissglühend werden oder abschmelzen. Diesen Versuch wiederholt Hittorf später [1]) mit noch stärkeren Batterien, und findet, dass in Geisslerröhren, in welchen dicke Electroden aus Iridium schmelzen, der Gasinhalt nicht leuchtet. Auch Stark [2]) hat in neuester Zeit durch verschiedene Versuche nachgewiesen, dass in einem Geisslerrohr trotz Durchgang des Stromes das Leuchten aufhört an jeder hoch erhitzten Stelle, z. B. in der Nähe eines im Rohre befindlichen glühenden Kohlefadens.

Dass erhitzte Gase nicht leuchten, hatte schon Wedgwood [3]) in einer interessanten Arbeit gezeigt. Er geht von den bekannten Versuchen aus, dass phosphorescirende Körper, wie Flussspath, erhitzt stärker leuchten, und meint, alles Leuchten erhitzter Körper beruhe auf diesem Vorgang; sie sendeten nur Licht aus, welches sie vorher aufgenommen haben oder bei der Erhitzung von der Flamme aufnehmen. Um das zu prüfen, leitet er einen Luftstrom durch eine zickzackförmig gebogene Thonröhre, die im Ofen liegt, und findet die austretende Luft dunkel, obgleich sie, auf ein dünnes Goldblättchen treffend, dasselbe zur Rothgluth erhitzt. Daher fragt nun Wedgwood: „Is not the light emitted identical with the heat received?"

Werner Siemens [4]) beobachtet, dass auch dicke Schichten erhitzter Gase kein sichtbares Licht aussenden: durch einen Regenerativofen, in welchem eine Temperatur von 1500° bis 2000° hergestellt werden konnte, konnte er hindurch sehen, während durch Blenden die Strahlung von den Wänden abgehalten wurde. Es zeigte sich wenigstens zeitweise völlige Dunkelheit, während alle festen Staubtheilchen, welche in das Gesichtsfeld gelangten, dasselbe aufhellten. Siemens wollte dann untersuchen, ob ultrarothe Strahlung von dem erhitzten Gase ausgehe; es wurde dazu an die Stelle des Auges eine Thermosäule gebracht. Aber bei der grossen Entfernung der Säule war die Empfindlichkeit so gering, dass sich kein Unterschied ergab, wenn der Ofen mit sichtbaren Flammen oder mit dem unsichtbaren erhitzten Gase erfüllt war. Dagegen erhielt Siemens kräftige Ausschläge durch die Thermosäule, als er sie auf die Verbrennungsgase einer gewöhnlichen Gaslampe richtete, deren Flamme und Cylinder abgeblendet waren. Sehr viel grösser wurden die Ausschläge, wenn man in die Gase einen festen Körper hielt, ein Zeichen, dass die Emission

1) W. Hittorf, Bemerkungen zu dem Aufsatze von W. Siemens: Ueber das Leuchten der Flammen. Wiedem. Ann. **19**. p. 73—77 (1883).

2) J. Stark, Ueber den Einfluss der Erhitzung auf das electrische Leuchten eines verdünnten Gases. Drudes Ann. **1**. p 424—429 (1900). Siehe auch Phys. Zs. **1**. p. 358—360 (1900).

3) Th. Wedgwood, Experiments and observations on the production of light from different bodies, by heat and by attrition. Phil. Trans. 1792, I, p. 28—47, 270—282.

4) W. Siemens, Ueber das Leuchten der Flammen. Berl. Ber. 1882, p. 961—965; Wiedem. Ann. **18**. p. 311—316 (1883).

des Gases sehr klein gegen die eines festen Körpers von derselben Temperatur ist. Siemens giebt zu, dass die Lichtemission der Gase auch nur so gering sein könne, dass man sie nicht sieht, und dass bei noch höheren Temperaturen die Lichtemission deutlich sichtbar werden könne. Aber seine Versuche zeigen doch, dass das gewöhnliche Leuchten unserer Flammen, soweit es nicht von festen Theilchen herrührt, nicht durch eine Strahlung der Verbrennungsproducte in Folge hoher Temperatur zu erklären ist. Auch Stenger[1]) meint, Gase leuchteten nicht unter 2000°.

103. In den Arbeiten von Liveing und Dewar finden sich zahlreiche Stellen, welche zeigen, dass diese ausgezeichneten Forscher Unterschiede in der Art der Entstehung des Lichtes annehmen. Da in diesen Bemerkungen wohl klarer, als irgendwo sonst, der Gedankengang ausgesprochen ist, — wie man überhaupt nie diese Arbeiten[2]) zur Hand nehmen wird, ohne Neues aus ihnen zu lernen, — so will ich einige ihrer Aussprüche hier zusammenstellen.

„Heat is not the only form of energy which may give rise to vibrations, and it is probable that the energy of the electric discharge, as well as that due to chemical change, may directly impart to the matter affected vibrations which are more intense than the temperature alone would produce.“

Ferner bemerken sie, dass es unerlaubt sei, das Spectrum einer in der Flamme sich bildenden Verbindung mit der Temperatur der Flamme in Beziehung zu bringen. „As regards temperature, it should be observed that while substances merely heated by the flame, and not undergoing chemical change, are not likely to rise to a temperature above the average temperature of the flame, it will be otherwise with the materials of the flame itself and other substances in it which are undergoing chemical change, and have at the instant of such change the kinetic energy due to the change“. „It does not follow because the bands are seen when magnesium is burnt in a Bunsen burner that the molecules, which emit them are at the temperature of the flame. In the combustion of the magnesium the formation of each molecule of magnesia is attended with a development of kinetic energy which, if it all took the form of heat and were all concentrated in the molecule, must raise its temperature to very nearly the point at which magnesia is completely dissociated. The persistence of the molecule of magnesia when formed will depend upon the dissipation of some of this energy, and one of the forms in which this dissipation occurs is the very radiation which produces the bands. The character of the vibration depends on the motions of the molecules, which in the case in question are not derived from the heat of the flame, but from the stored energy of the separated elements, which becomes kinetic when they combine“.

---

1) F. Stenger, Beiträge zur Electricitätsleitung der Gase. Wiedem. Ann. **25**. p. 31—48 (1885).

2) Ich glaube, es würde der Wissenschaft ein wesentlicher Dienst geleistet werden, wenn diese Arbeiten, die in den Proc. Roy. Soc., Phil. Mag., Cambr. Proc., Proc. Roy. Instit. erschienen, zusammengedruckt herausgegeben würden.

Und weiterhin heisst es: „In fact, when chemical changes are occurring in a flame it cannot be taken for granted that the temperatures of the molecules are all alike, or that the vibrations which they assume are the result of heat alone“.[1])

In einer späteren Arbeit[2]) sagen sie: „It is not easy to connect the temperature, even of a flame, with its radiation, for it is only when the condition of a gas is steady that we can assume that there is a definite relation between the motion of agitation, on which temperature depends, and the vibratory motions, on which radiation depends. In speculating on such questions, chemical, as well as electrical, changes must not be lost sight of, although the latter may be more directly concerned in radiation“.

Und wieder an anderer Stelle[3]): „It is not known whether the vibrations which give the spectra of compounds in flames are those which the molecules of the compounds in question would assume under the action of high temperature alone, or whether they are not vibrations of a different order, arising during chemical changes, and deriving their energy directly from the chemical energy of the interacting substances“.

104. Die bisher angeführten Versuche und Ansichten zeigten, dass Dämpfe und Gase leuchtend werden können, ohne hoch erhitzt zu sein, aber sie führen nicht zum Schlusse, dass Wärme allein überhaupt kein Leuchten hervorrufen könne. Es wurde vielmehr wohl ziemlich allgemein angenommen, dass die Spectra, die wir etwa in der Bunsen'schen Flamme erzeugen, hauptsächlich Folge einer Temperaturemission seien, bei der vielleicht die ja sicherlich in der Flamme stattfindenden chemischen Processe mitwirken, etwa in dem Sinne der oben citirten Aeusserung von Hoppe-Seyler. Durch eine umfangreiche und sorgfältig ausgeführte Untersuchung gelangt nun aber Pringsheim[4]) zu dem Schlusse, dass es überhaupt keine Temperaturemission für Gase gebe, dass ausschliesslich chemische Processe „characteristische Spectra“ bedingen. Wegen der hervorragenden Wichtigkeit dieser Arbeit für die Theorie der Entstehung der Spectra und zumal, da ich mit den von Pringsheim gezogenen Schlüssen nicht einverstanden bin, will ich die Arbeit ausführlich besprechen.

Pringsheim erhitzt ein an den Enden durch Glasplatten luftdicht verschlossenes Porcellanrohr in einem Ofen bis zur Temperatur des Schmelzpunktes des Goldes. Wird in das Rohr irgend ein Natriumsalz gebracht und das Rohr mit Luft, Stickstoff oder Kohlensäure gefüllt, so sieht man weder in Emission noch bei dahintergestellter Argandlampe in Absorption etwas von

1) G. D. Liveing and J. Dewar, Investigations on the spectrum of magnesium. Nr. II, Proc. Roy. Soc. **44**. p. 241—252 (1888).

2) G. D. Liveing and J. Dewar, On the influence of pressure on the spectra of flames. Proc. Roy. Soc. **49**. p. 217—225 (1891).

3) G. D. Liveing and J. Dewar, Note on the spectra of the flames of some metallic compounds. Proc. Roy. Soc. **52**. p. 117—123 (1892).

4) E. Pringsheim, Das Kirchhoffsche Gesetz und die Strahlung der Gase. Wiedem. Ann. **45**. p. 428—459 (1892).

dem Natriumspectrum, während metallisches Natrium beides zeigt[1]. Im ersten Falle tritt nach meiner Meinung eben keine Dissociation ein, es ist kein Natrium da, welches emittiren könnte. Pringsheim aber sagt, das Leuchten im zweiten Falle könne auf Spuren vorhandener Oxydation beruhen, der Versuch beweise also nichts.

Es wird daher die Frage auf andere Art angegriffen: Pringsheim findet, dass ein Gemisch von Luft und Schwefelkohlenstoffdampf, welches verbrennend eine Flamme giebt, deren Temperatur etwa 150° C. beträgt, durch eingespritzte Salze kein Spectrum erzeugt. Erhöht man den Gehalt an Schwefelkohlenstoff, so steigt die Temperatur, und wenn man an einer hineingehaltenen Thermosäule etwa 1350° findet, wird das Spectrum des Natriums sichtbar. Im Ofen dagegen war von metallischem Natrium das Spectrum bei etwa 1060° zu sehen. Pringsheim sagt selbst, dass im Ofen die emittirende Schicht viel dicker gewesen sei, und daher möglicherweise dort die zur Sichtbarkeit erforderliche Temperatur niedriger sein könne, der Versuch also für die nöthige Temperatur nichts aussage. Dagegen sei durch ihn festgestellt, dass in Flammen Natriumsalze ein Spectrum geben, im Ofen bei derselben Temperatur nicht. Das scheint mir mit der Frage der Temperaturemission nichts zu thun zu haben, sondern nur mit der Frage, ob in der Flamme wegen der sich dort abspielenden chemischen Processe und der vorhandenen reducirenden Gase das Natrium aus der Verbindung schon bei niedrigeren Temperaturen ausgeschieden wird, als im Ofen, und daran wird wohl niemand zweifeln. Pringsheim aber schliesst aus diesem Versuch, das Leuchten der Natronsalze in der Flamme werde hervorgebracht durch die chemischen Einwirkungen.

Es fragt sich nun, welches der chemische Vorgang sei. Pringsheim meint, Oxydation sei dadurch ausgeschlossen, dass Salze im Rohre nicht leuchten, folglich müsse es Reduction sein. (Mit demselben Rechte könnte man den umgekehrten Schluss ziehen: da metallisches Natrium im Rohr leuchtet, kann es nicht Reduction sein, sondern Oxydation, und in der That hat ja vorhin Pringsheim das Leuchten auf Oxydation geschoben.) Dass es sich um Reduction handle, werde dadurch bewiesen, dass wenn man das Rohr mit reducirenden Gasen füllt, Leuchtgas oder Wasserstoff, die Salze das Natriumspectrum zeigen. Man kann auch reduciren durch Zusatz von Eisen, Kohle oder Aluminium, und dann tritt das Spectrum auch in Luft und Kohlensäureatmosphäre auf. In einer Anmerkung wird hinzugefügt, dass bei den höchsten erreichbaren Temperaturen auch die Salze allein in Luft und Kohlensäure ein schwaches Spectrum zu geben anfangen; das beruhe wahrscheinlich darauf, dass ein Theil des Salzes dissociirt sei und das erzeugte metallische Natrium nun als Reductionsmittel für das übrige Salz diene. Pringsheim

1) Genau dieselben Versuche sind bereits von A. Mitscherlich gemacht, natürlich mit demselben Erfolg, aber nicht mit der Deutung von Pringsheim. Siehe auch Pogg. Ann. **116**. p. 499—507 (1862), siehe p. 505.

schliesst, es sei nachgewiesen, dass das Leuchten der Natronsalze in Flammen durch die Reduction hervorgerufen und dass in den Bunsenflammen diese Reduction durch das Leuchtgas selbst besorgt wird. Ich kann wieder nur den Schluss ziehen, dass durch Reduction metallisches Natrium geschaffen werden muss, dass aber vielleicht das Leuchten kräftiger wird, während die Reduction vor sich geht. Bewiesen ist das aber auch noch nicht, sondern nur, dass mit stärkerer Reduction durch chemische Processe oder höhere Temperatur stärkeres Leuchten verbunden ist; das kann aber ebensogut von der grösseren Menge des Metalldampfs herrühren.

Pringsheim will noch auf eine andere Weise seine Ansicht beweisen: die Salze werden in einen Löffel von Eisen gelegt, welcher sich durch einen von aussen genäherten Magnetstab im Rohre verschieben und aus den mittleren heissen in die kühlen Endstellen bringen lässt. Befindet sich das Salz an der heissen Stelle und ist das Spectrum sichtbar, und zieht man dann plötzlich das Salz an die kühle Stelle, so müsse, wenn das Leuchten nur Wirkung der Temperatur sei, das Spectrum allmählich verschwinden, wenn es aber Wirkung der Reduction sei, plötzlich. Die Resultate sind: in Wasserstoff werden die bis dahin breiten Natriumlinien plötzlich schmal, verschwinden aber nicht; in Luft verschwinden sie plötzlich, in Kohlensäure werden sie ganz langsam schwächer. Während mir scheint, dass man danach den Beweis als vollkommen gescheitert betrachten müsse, zieht Pringsheim diesen Schluss nicht, sondern er erzwingt durch ad hoc angenommene chemische Wirkungen eine Uebereinstimmung mit seiner Hypothese. Er meint, es sei durch Einwirkung des Natriums auf das Porcellanrohr ein Silicat gebildet; durch den beim Herausziehen des Löffels im Rohr noch vorhandenen Natriumdampf werde dies Silicat reducirt, also neues Natrium gebildet, welches wieder reducirt, u. s. w. Dieselben Natriumtheilchen sollen also abwechselnd reducirend wirken und wieder selbst reducirt werden und dabei das Leuchten unterhalten. Mir scheint, dass wenn man derartige Processe annehmen will, man freilich alles erklären kann, aber ich kann mich nicht dazu verstehen, die aus solcher Hypothese gezogenen Schlüsse als einen Beweis anzuerkennen.

105. In einer zweiten Abhandlung[1]) untersucht Pringsheim in ganz der gleichen Weise und mit den gleichen Resultaten Salze von Li, Tl, K. Ich brauche darauf nicht näher einzugehen. Er schliesst mit den Worten: „Betrachten wir alle bekannten Vorgänge, durch welche wir Gase zu spectralem Leuchten bringen können, so finden wir keinen einzigen, bei dem das Leuchten durch blosse Temperaturerhöhung ohne Mitwirkung chemischer oder electrischer Processe hervorgebracht wird. Es ist daher kein experimenteller Grund für die Annahme vorhanden, dass Gase überhaupt durch blosse Temperatursteigerung zum Leuchten gebracht werden können. Die Analogie mit den festen und flüssigen Körpern, bei denen die Lichtemission anscheinend

1) E. Pringsheim, Das Kirchhoffsche Gesetz und die Strahlung der Gase. Wiedem. Ann. 45. p. 428—459 (1892).

lediglich durch die Temperatur bedingt wird, kann nichts beweisen, weil schon der vollständige Gegensatz zwischen dem Character der Gasspectra und dem continuirlichen Spectrum der festen Körper und Flüssigkeiten auf einen grundsätzlichen Unterschied in dem Mechanismus des Leuchtens hinweist. Ebenso wenig lässt sich ein theoretischer Grund für jene Annahme anführen. Denn aus den Schwingungen der Atome, die wir in der kinetischen Theorie der Wärme annehmen, kann das Leuchten der Gase nicht erklärt werden. Schon die eine Thatsache, dass einatomige Gase, z. B. Quecksilber, ein so complicirtes Spectrum aufweisen, zeigt, dass der Zustand der Atome, von denen die thermischen und chemischen Eigenschaften der Gase abhängen, für die Lichtemission nicht maassgebend sein kann."

106. Es konnte nicht ausbleiben, dass gegen diese Schlüsse Einsprüche erhoben wurden. Am entscheidensten waren wohl Versuche von Paschen, welche bewiesen, dass Gase durch blosse Temperaturerhöhung ein characteristisches, d. h. discontinuirliches Spectrum liefern können. W. H. Julius[1]) hatte zuerst in einer sehr wichtigen Abhandlung den Nachweis geliefert, dass die Flammen im Ultraroth Emissionsbanden geben, die von der Natur der Verbrennungsproducte abhängen, und hatte gemeint, die Emission sei eine Folge der chemischen Processe in der Flamme, so dass sich Pringsheim auch auf ihn beziehen konnte. Später aber hat Julius sich auch für Wärmeemission ausgesprochen. Paschen[2]) hat dann genauer die von Kohlensäure und Wasserdampf herrührenden Banden der Kohlenwasserstoff- und Knallgasflammen in Emission und Absorption untersucht. Dann aber lässt er diese Gase durch erhitzte Platinröhren ausströmen und findet in ihrer Strahlung genau dieselben Banden, welche in der Bunsen- und Knallgasflamme auftreten. Da die Banden noch nachweisbar sind, wenn die Temperatur der Gase einige Hundert Grad nicht übersteigt, so dass von einer Dissociation oder einem chemischen Processe in ihnen nicht die Rede sein kann, so ist damit bewiesen, dass die Wärmeemission dieser Gase ein discontinuirliches Spectrum giebt. Da auch die Intensität der Strahlung nahe die gleiche ist, wie die in den Flammen, wenn die Temperatur des Gasstromes nahe die gleiche ist, so ist der Schluss wohl einwandsfrei, dass in den Flammen die hoch erhitzten Verbrennungsproducte eine reine Wärmestrahlung aussenden. Das wird noch durch andere Betrachtungen wahrscheinlicher gemacht: Paschen zeigt, dass bei genügender Dicke der Schicht die Intensität der Strahlung die gleiche ist, wie die eines schwarzen Körpers von derselben Temperatur, dass somit die Strahlung dem Kirchhoffschen Gesetze gehorcht, also auch dessen Grundannahme gilt, dass wir es mit einer Wärmestrahlung zu thun

1) W. H. Julius, Die Licht- und Wärmestrahlung verbrannter Gase. Verhandl. d. Ver. z. Beförd. des Gewerbefleisses in Deutschl. 1889. Auch Arch. Néerland. **22**. p. 310—384 (1888).

2) F. Paschen, Ueber die Emission erhitzter Gase. Wiedem. Ann. **50**. p. 409—443 (1893). Ueber die Emission der Gase. Wiedem. Ann. **51**. p. 1—39 (1894); Wiedem. Ann. **52**. p. 209—237 (1894).

haben. Dann weist er darauf hin, dass auch flüssiges Wasser an derselben Stelle Absorptionsstreifen besitzt, — und dass dasselbe auch von Eis gilt, ist neuerdings von Saunders[1]) gefunden, — so dass wir es zweifellos bei der Emission dieser Banden nicht mit chemischen Processen zu thun haben.

Gegen diese Einwendungen sucht Pringsheim[2]) sich zu vertheidigen. Zunächst schränkt er seine Behauptung wesentlich ein, indem er unter characteristischem Spectrum nur das Linienspectrum verstanden haben will, Bandenspectra aber als mögliche Temperaturemission zugiebt. Dann aber bezweifelt er, ob die Banden des Wasserdampfs und der Kohlensäure als Banden anzusehen sind und nicht als Stücke eines continuirlichen Spectrums. Grade dass Wasser dieselben Banden zeige, scheint ihm eine Bestätigung dieser Ansicht. Ob nicht auch bei den niedrigen Temperaturen des Kohlensäurestromes Spuren von Dissociation vorhanden gewesen seien, die bei der enormen Empfindlichkeit der spectralanalytischen Reaction genügen , um die Emission zu geben, scheint ihm zweifelhaft. Endlich meint er, wenn die erhitzten Verbrennungsproducte emittiren, so müsste man in der Bunsenflamme z. B. auch die Banden des Methans finden, welches sich in der Flamme bildet, und für welches Ångström[3]) characteristische Absorption nachgewiesen hat. Aber niemand habe diese Banden in Emission gefunden.

Paschen[4]) widerlegt einen Theil dieser Einwände: er zeigt, dass mit zunehmender auflösender Kraft die Wasserbande immer mehr in einzelne Zacken zerfällt, — und später hat er die Auflösung noch weiter getrieben, — so dass gar kein Zweifel sein kann, dass wir es mit einem wirklichen Bandenspectrum zu thun haben, welches wahrscheinlich in einzelne Linien zerfallen würde, wenn unsere Beobachtungsmittel so weit verfeinert werden könnten. Er vergleicht rechnerisch den Dissociationsgrad bei hoher und niedriger Temperatur und zeigt leicht, dass bei der niedrigen Temperatur die Banden nicht sichtbar sein könnten, wenn sie auf Dissociation beruhten.

Die Frage, warum die Methanbanden nicht sichtbar sind, scheint mir zur Entscheidung gar nichts beizutragen; auch wenn es sich um chemische Emission handelte, könnte man diese Frage aufwerfen. Wir können sie leicht durch den Hinweis darauf erledigen, dass bei allen spectralen Beobachtungen aus unbekannten Gründen nur einzelne der vorhandenen Gase ihr Spectrum zeigen, ganz einerlei, ob es sich um chemische, electrische oder Wärmeemission handelt. Auch die von R. v. Helmholtz[5]) beobachtete und von Prings-

1) F. A. Saunders, On the absorption of ice in the ultra-red. Johns Hopkins Univ. Circulars **18.** Nr. 140, p. 58—59 (1899).

2) E. Pringsheim, Bemerkungen zu Hrn. Paschens Abhandlung „Ueber die Emission erhitzter Gase." Wiedem. Ann. **51.** p. 441—447 (1894).

3) K. Ångström, Études de la distribution spectrale de l'absorption dans le spectre infrarouge. Öfvers. k. Vetensk. Ak. Förh. 1890, No. 7, p. 331—352.

4) F. Paschen, Wiedem. Ann. **52.** p. 228—237 (1894).

5) R. v. Helmholtz, Die Licht- und Wärmestrahlung verbrennender Gase. Verhandl. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbefl. in Deutschl. 1889.

heim angeführte Thatsache, dass Vorwärmen des Leuchtgases die Lichtemission verringere, während die Temperatur der Flamme steigt, ist kein Einwand, der für oder gegen irgend eine Ansicht spricht. Uebrigens hat Wibel[1]) früher das Gegentheil beobachtet; die Erscheinung hat verschiedene Deutung gefunden und gehört zu den zahlreichen noch ungelösten Problemen der Flammen.

107. Auch ich[2]) hatte mich gegen die Schlüsse von Pringsheim gewendet, und ich will diese alten Bemerkungen nebst einigen weiteren wiederholen, da sie mir vollkommen beweiskräftig zu sein scheinen. Wenn wir die Existenz auch nur eines einzigen Spectrums unter Ausschluss electrischer und chemischer Einwirkung nachweisen können, so ist Pringsheim widerlegt, denn wohlverstanden: es handelt sich nicht darum, die grosse Bedeutung chemischer Processe für die Entstehung von Spectren zu widerlegen, — an ihr hat schon lange vor Pringsheim kaum jemand gezweifelt, — sondern darum, zu zeigen, dass auch Wärme allein Spectra erzeugen könne. Wenn wir nun finden, dass ein chemisch fertig gebildeter Dampf ein Absorptionsspectrum erzeugt, welches identisch mit dem Emissionsspectrum desselben Dampfes ist, so scheint mir der Beweis schon nahezu erbracht. Denn wir können daraus den Schluss ziehen, dass auch ohne chemische Einwirkung die Atome oder Molecüle dieselben Bewegungen ausführen, die sie bei der Emission zeigen, und wir sind daher nicht berechtigt, noch eine neue Einwirkung zur Entstehung dieser Bewegungen als unbedingt nöthig anzunehmen.

Die Zahl der Fälle, wo wir dasselbe Spectrum in Emission und Absorption kennen, ist naturgemäss eine beschränkte, aber mehrere Fälle haben sich doch gefunden. So ist ein Bandenspectrum des Joddampfes in Emission und Absorption sowohl von Wüllner[3]) und Salet[4]), als auch deutlicher von Konen[5]) beobachtet worden.

Ferner ist für Brom dasselbe Bandenspectrum in Emission gefunden durch Goldstein[6]) und genauer durch Eder und Valenta[7]), welches in Absorption bekannt und am besten von Hasselberg[8]) gemessen ist.

Liveing und Dewar[9]) haben den Kohlebogen in einem Block brennen

1) F. Wibel, Die Ursache des Leuchtens und Nichtleuchtens kohlenstoffhaltiger Flammen. Ber. Chem.-Ges. **8**. p. 226—230 (1875).

2) H. Kayser, Winkelmanns Handbuch der Physik, Bd. 2, p. 426 (1894).

3) A. Wüllner, Zur Absorption des Lichts. Pogg. Ann. **120**. p. 158—167 (1863).

4) G. Salet, Sur le spectre primaire de l'iode. C. R. **75**. p. 76—77 (1872); Sur les spectres doubles. J. de phys. **4**. p. 225—227 (1875).

5) H. Konen, Ueber die Spectren des Jod. Inaug.-Dissert. Bonn 1897; auch Wiedem. Ann. **65**. p. 257—286 (1898).

6) E. Goldstein, Emissionsspectra erster Ordnung bei den Haloiden. Verh. physik. Ges. 1886, p. 38—41.

7) J. M. Eder und E. Valenta, Das Spectrum des Brom. Wien, Denkschr. **68**. (1899).

8) B. Hasselberg, Untersuchungen über das Absorptionsspectrum des Broms. Kgl. Svensk. Vet. Akad. Handl. **24**, No. 3 (1890).

9) G. D. Liveing and J. Dewar, Note on the reversal of the spectrum of cyanogen. Proc. Roy. Soc. **33**. p. 3—4 (1881).

lassen; dadurch werden die aus dem Bogen ausgetriebenen hoch erhitzten Dämpfe länger zusammengehalten, vor chemischer Einwirkung der umgebenden Atmosphäre und vor Abkühlung länger geschützt und alle Umkehrungserscheinungen treten deutlicher auf. Dabei hat sich auch das Spectrum des Cyans umgekehrt gezeigt. Während mir scheint, dass bei dieser Absorption der chemische Process, der im Bogen das Cyan gebildet hat, keine Rolle spielen kann, will Pringsheim[1]) das nicht gelten lassen, sondern scheint anzunehmen, dass diese Processe noch nachwirken. Aber auch dieser Ausweg ist unmöglich gemacht durch eine zweite Beobachtung der umgekehrten Cyanbanden durch Liveing und Dewar[2]): sie brennen dabei einen Bogen zwischen zwei Magnesiumstäben in einer Atmosphäre von Cyan; hier ist das Cyan also längst fertig gebildet, und man kann nicht sagen, dass die bei seiner Entstehung erzeugten lebhaften Bewegungen, welche das Bandenspectrum geben sollen, noch nachwirkten.

Gegen Pringsheim beweisend, wenn auch weniger entschieden, scheinen mir auch Fälle, in welchen man in der Flamme gleichzeitig das Spectrum einer in ihr zerfallenden Verbindung und der Zersetzungsproducte erhält. So haben Liveing und Dewar[3]) Nickelcarbonyl mit Wasserstoff und Sauerstoff verbrannt. Sie erhalten am unteren Rande der Flamme ein besonderes Spectrum der Verbindung, höher oben die Spectra der Zersetzungsproducte, und heben die Wichtigkeit der Beobachtung in dem Sinne hervor, wie ich sie hier verwende. Freilich kann man auch hier behaupten, das Verbindungsspectrum entstehe grade nur durch den chemischen Process der Zersetzung, nicht vor der Zersetzung durch Temperatursteigerung; aber man kann wohl schwerlich sowohl das Spectrum der Verbindung als auch das der Zersetzungsproducte durch den gleichen Process erklären wollen.

Ebenfalls weniger beweiskräftig, aber erwähnenswerth scheinen mir die Fälle, wo in Flammen und in Geisslerröhren dasselbe Bandenspectrum beobachtet ist, z. B. für NH_3 und für Schwefel[4]); wenn bei den beiden so ungemein verschiedenen Arten der Anregung dieselben Schwingungen eintreten, so wird man wohl schliessen müssen, dass diese Schwingungen den Moleceln eigenthümlich sind, unabhängig von der Art der Anregung, und dann muss die Anregung durch Wärme ebenso wirken können. Beim Ammoniakspectrum im Geisslerrohr muss jedenfalls chemische Zersetzung ausgeschlossen sein, da sonst die Spectra von H und N erscheinen.

---

1) E. Pringsheim, Bemerkungen zu Hrn. Paschens Abhandlung „Ueber die Emission erhitzter Gase". Wiedem. Ann. **51.** p. 441—447 (1894), siehe Anmerk. p. 442. Und **Rapport** Congrès international, Paris 1900, bei Gauthiers-Villars, Bd. II, p. 100—132.

2) G. D. Liveing and J. Dewar. Investigations on the spectrum of Magnesium. Proc. Roy. Soc. **44.** p. 241—252 (1888), siehe p. 247.

3) G. D. Liveing and J. Dewar, Note on the spectra of the flames of some metallic compounds. Proc. Roy. Soc. **52.** p. 117—123 (1892).

4) J. M. Eder und E. Valenta, Die Spectren des Schwefels. Denkschr. Wien. Akad. 1898.

Gegen alle diese Bemerkungen kann man einwenden, dass sie sich auf Bandenspectra beziehen, und dass Pringsheim später seine Behauptung, die sich auf alle „characteristischen“ Spectra bezog, auf die Linienspectra eingeschränkt hat. Aber auch bei diesen haben wir, wieder dank den Untersuchungen von Liveing und Dewar[1]) einen ausgezeichneten Beweis für die Entstehung durch reine Wärmewirkung. Gegen einen durchbohrten Kohlestab bringen sie von aussen einen zweiten und lassen zwischen ihnen den Bogen brennen. Werden in den hohlen Stab Metalle gebracht, so verdampfen sie und zeigen Linienspectra. Da der Bogen in diesem Falle aussen brennt und nur zur Erhitzung der Kohle und der Metalldämpfe dient, so wird man schwerlich eine electrische Lichterzeugung construiren können; da gleichzeitig fertige Metalle in einer reducirenden Atmosphäre entstehen, wird man keine bekannten chemischen Processe in den Dämpfen anführen können, sondern wird sagen müssen, dass wir hier bei einer Temperatur von etwa 2000^0—3000^0 eine Linienemission in Folge von Wärme haben. Es ist sehr interessant, dass Liveing und Dewar die Spectra etwas anders finden, als bei der höheren Temperatur des Bogens selbst; es treten etwa dieselben Linien auf, welche dieselben Beobachter von Metallstaub in explodirenden Gasen erhalten haben; in beiden Fällen stehen die Spectra in der Mitte etwa zwischen Flammenspectren und Bogenspectren, wie es den Verhältnissen der Temperatur in diesen Fällen entspricht.

Es wäre gewiss sehr interessant und lohnend, die Versuche, welche von Liveing und Dewar zu ganz anderen Zwecken ausgeführt wurden, von dem hier besprochenen Gesichtspunkte aus eingehend zu wiederholen.

108. Noch von mehreren anderen Seiten erfolgen Kritiken Pringsheims. Büry[2]) sagt, das plötzliche Aufhören des Leuchtens beim Herausziehen des Salzes aus der heissen Stelle des mit Luft gefüllten Rohres könne darauf beruhen, dass auch Wasserdampf gebildet sei, der nun sofort das Natrium beseitige. — Smithells[3]), der früher selbst ausgeführt hat, dass ein Theil des Lichtes unserer Flammen auf chemischen Processen beruhen könne, wendet sich doch gegen die allgemeine Behauptung von Pringsheim. Er meint, wir wüssten gar nichts über die Temperatur der in Flammen emittirenden Theilchen; da wo chemische Processe vor sich gehen, könne die Temperatur viel höher sein, als die mittlere Temperatur der Flamme, so dass Leuchten in der Nähe der Stellen der chemischen Reaction auftrete, ohne dass diese das Leuchten hervorbringe. Die Temperatur in Flammen lasse sich durch Thermo-

1) G. D. Liveing und J. Dewar, On an arrangement of the electric arc for the study of the radiation of vapours, together with preliminary results. Proc. Roy. Soc. **34**. p. 119—122 (1882). — On the circumstances producing the reversal of spectral lines of metals. Cambr. Proc. **4**. 5, p. 256—265 (1882).

2) O. Büry, Bemerkung zu der Abhandlung des Hrn. E. Pringsheim: Ueber das Kirchhoffsche Gesetz und die Strahlung der Gase. Wiedem. Ann. **52**. p. 205—206 (1894).

3) A. Smithells, The luminosity of gases. Phil. Mag. (5) **37**. p. 245—259 (1894).

meter überhaupt nicht messen, sondern nur berechnen aus den chemischen Vorgängen, und dann finden sich sehr viel höhere Temperaturen. Ganz unhaltbar sei der von Pringsheim angenommene Wechselprocess zwischen Natriumsilicat und Natrium. Dass Dämpfe durch Temperaturerhöhung allein leuchten können, zeige Joddampf, der in einem rothglühenden Glasrohr leuchte. Smithells bespricht noch die Schwierigkeiten, die sich den verschiedenen in der Flamme angenommenen Processen entgegenstellen; darauf will ich an dieser Stelle nicht eingehen. Er kommt zum Schluss, Pringsheim habe keinen Beweis dafür erbracht, dass das Leuchten des Natriums auf chemischen Processen beruhe.

Der Versuch mit Jod will nun freilich nicht viel besagen, da Pringsheim ja das continuirliche Spectrum ausdrücklich ausgenommen hat. Daher kann auch eine Arbeit von Evershed[1]) nicht direct gegen Pringsheim sprechen. Evershed erhitzt J, Br, Cl, S, Se, As, in Röhren, findet, dass sie bei etwa 700° leuchten und ein continuirliches Spectrum erzeugen, welches er für ausschliessliche Folge der Temperatursteigerung erklärt. Wenn aber Evershed gleichzeitig angiebt, die Dämpfe hätten in Absorption ein Bandenspectrum gezeigt, so ist entweder die Beobachtung ungenau oder das Kirchhoffsche Gesetz gilt nicht, d. h. wir haben es mit keiner Temperaturemission zu thun. Ich glaube, dass die erste Erklärung zutrifft, dass in Wahrheit nicht ein continuirliches, sondern ein Bandenspectrum emittirt wird; die Beobachtung der Banden ist nämlich unter den vorliegenden Verhältnissen sehr schwierig: nur der mittelste Theil des Dampfes befindet sich auf der hohen Temperatur, die Enden auf niedrigerer. Da die Endschichten das zum Theil absorbiren, was die mittleren Theile aussenden, so werden die Intensitätsunterschiede in den Banden ungemein verwischt, so dass man bei der Lichtschwäche keine Banden mehr sieht. Aus demselben Grunde hat Konen[2]) allein in erhitztem Joddampf Banden erkannt, während die übrigen Beobachter von continuirlichem Spectrum sprechen; es gehören besondere Aufmerksamkeit und besonders günstige Bedingungen dazu, um die Banden zu erkennen. In diesem Sinne können die Beobachtungen von Evershed wohl als Widerspruch gegen Pringsheim betrachtet werden. Und wenn wir so finden, das dasselbe Spectrum des Jods in Absorption, in Emission bei reiner Erhitzung, bei Verbrennung mit Wasserstoff erzeugt wird, so werden wir auch im letzten Falle eine Temperaturemission annehmen und die erste Pringsheimsche Behauptung verwerfen müssen.

Auch Smithells[3]) kommt noch einmal auf die Frage zurück; er bespricht die Processe, die in Flammen auftreten können, in welche Chlorsalze von Kupfer oder Gold gebracht werden. Er meint zum Schluss, dass in

---

1) J. Evershed, Experiments on the radiation of heated gases. Phil. Mag. (5) **39**. p. 460—476 (1895).

2) H. Konen, Ueber die Spectren des Jod. Wiedem. Ann. **65**. p. 257—286 (1898).

3) A. Smithells, The luminosity of gases. Phil. Mag (5) **39**. p. 122—133 (1895).

allen Flammen zahlreiche chemische Processe auftreten, spräche sehr zu Gunsten der Auffassung von Pringsheim, aber von einem Beweise seien wir noch weit entfernt. — Ich kann noch nicht einmal diesen Schluss anerkennen: das gleichzeitige Vorhandensein von chemischen Processen und Licht sagt nach meiner Meinung absolut nichts darüber, dass wir das eine als ausschliessliche Folge des andern anzusehen hätten; mit demselben Recht könnten wir schliessen, die Electrolyse sei eine Folge der gleichzeitig auftretenden Erwärmung.

Wüllner[1]) macht ebenfalls Einwendungen gegen Pringsheim. In den Fällen, wo die Reduction des Natriumsalzes durch Kohle, Eisen, Aluminium hervorgebracht wird, die im Löffel dem Salz zugemischt sind, geht die Reduction im Löffel vor sich, und die Metalldämpfe gelangen fertig reducirt in das Rohr, so dass ihre Emission nicht mit der Reduction zusammenfällt. Pringsheim[2]) erwidert darauf, die Wirkungen der Reduction hielten noch eine Weile an.

Ich selbst bin überzeugt, dass bei den Spectren unserer Flammen ein gut Theil der ausgestrahlten Energie, vielleicht der grössere, direct der durch den chemischen Process frei werdenden Energie entstammt. Aber ebenso bin ich davon überzeugt, dass wir durch reine Wärmezufuhr ebenfalls Spectra aller Gase erzeugen könnten, wenn es uns möglich wäre, beliebig hohe Temperaturen herzustellen. Da für die Gase das Absorptionsvermögen so gering ist, muss, wie ja schon Kirchhoff hervorhob, auch ihr Emissionsvermögen sehr gering sein, und wir müssen entweder sehr dicke Schichten strahlen lassen, oder sehr hohe Temperaturen anwenden. Nur bei Gasen, deren Absorptionsvermögen grösser ist, wie Jod, Chlor, Brom, CO_2 u. s. w. können wir auch bei mässigen Dicken und Temperaturen Emission erwarten, und da ist sie durch reine Wärmewirkung auch gefunden. Die principelle Trennung des continuirlichen oder gar auch des Bandenspectrums von dem Linienspectrum, die Pringsheim vornehmen wollte, halte ich für ganz unberechtigt. Ich werde darauf noch zurückzukommen haben.

109. Ich will hier auf kurze Zeit die allgemeinen Betrachtungen verlassen und eine besondere Lichtquelle besprechen, welche vielfach als auf chemischer Wirkung beruhend aufgefasst worden ist, aber wie mir scheint mit Unrecht, wenn sie auch noch bis heute nicht genügend erklärt worden ist: den Glühstrumpf von Auer von Welsbach, das Auerlicht oder Welsbachlicht, wie es in verschiedenen Staaten genannt wird. Es handelt sich dabei freilich um einen festen Körper, und so hätte das Auerlicht in das vorige Kapitel hineingehört. Da aber sehr vielfach bei ihm angenommen worden ist, dass wir es mit einer nicht regulären Strahlung zu thun haben, ziehe ich es vor, ihn hier zu behandeln. Das Auerlicht wird bekanntlich so hergestellt, dass man ein organisches strumpfartiges Gewebe mit Salzen der seltenen

1) A. Wüllner, Lehrbuch der Experimentalphysik, 5. Aufl., Bd. 4, p. 400, Leipzig bei Teubner 1899.

2) E. Pringsheim, Rapports Congrès internat. Paris 1900, Vol. 2, p. 124.

Erden imprägnirt und dann das Gewebe verkohlen lässt; das übrig bleibende aus den seltenen Erden bestehende Gebilde wird im Bunsenbrenner erhitzt, und sendet ein relativ sehr intensives Licht aus. Dabei zeigt sich, dass die Farbe des Lichtes, — weiss, röthlich, grünlich, — von der Art und dem Mischungsverhältniss der angewandten Erden abhängt. In noch höherem Grade aber hängt die Lichtintensität davon ab: reine Thorerde leuchtet sehr schwach, reine Cererde ebenso; wenn man aber etwa 98%—99% Thor und 1%—2% Cer nimmt, so erhält man die intensiv leuchtende Mischung der Auerstrümpfe.

Früher war erwähnt, dass Nichols und Snow[1]) beim glühenden Zinkoxyd Anomalien gefunden hatten, — nämlich dass die Intensität mit der Zeit abnimmt — und daher von einer Phosphorescenz gesprochen hatten. Ich sehe freilich nicht, wie die Einführung dieses Namens irgend eine Aufklärung geben kann, denn von Phosphorescenz im gewöhnlichen Sinne des Wortes kann ja keine Rede sein. Denselben Namen verwendet bald darauf Nichols[2]) auch für das Auerlicht, wo er noch viel weniger passt, weil hier nicht einmal die Erscheinung des Abklingens vorhanden ist. Ich nehme daher an, Nichols habe damit nur sagen wollen, es handle sich nicht um reine Wärmeemission, eine auch sonst sehr vielfach ausgesprochene Ansicht. So meint Lewes[3]), es liege ein chemischer Vorgang, bestehend in Krystallisation, zu Grunde. Phantastische Vorstellungen scheint Drossbach[4]) zu haben, wenn er sagt, bei der passenden Mischung der Erden trete deshalb starkes Leuchten ein, weil dann Resonanz zwischen den Erdtheilchen und der Flamme vorhanden sei.

Eine Untersuchung der Frage führte St. John[5]) durch. Er will zuerst feststellen, ob die Auerstrümpfe überhaupt im gewöhnlichen Sinne des Wortes phosphoresciren unter Funken- oder Kathodenstrahlen oder fluoresciren, allein er findet nichts derart. (Swinton[6]) freilich findet später, dass die Strümpfe unter Kathodenstrahlen sehr stark leuchten, dass es aber für die Helligkeit einen geringen Unterschied macht, ob man reine Thorerde oder eine Mischung mit 1% Cer nimmt, während im Bunsenbrenner die Mischung 11 Mal so hell sei, als das reine Thor.) Dann erhitzt St. John verschiedene Körper im Ofen auf 1100° bis 1200° und misst die Stärke des von ihnen ausgesandten Lichtes der Wellenlänge 5150. Dabei erhält er z. B.: Platin 1.00, Magnesia 3.81, Zirconoxyd 4.04, Erbiumoxyd 3.35, Lanthanoxyd 2.27. — Die Lichtstärke

---

1) E. L. Nichols and B. W. Snow, On the character of the light emitted by incandescent zinc oxide. Phil. Mag. (5) **33**. p. 19—28 (1892).

2) E. L. Nichols, Laboratory Manual of Physics, Vol. 2, p. 338 und 373*.

3) Nach Angabe von Bunte.

4) G. P. Drossbach, Ueber die sogenannte Luminescenz. J. f. Gasbeleuchtung 1897*, Chem. Centralbl. 1897, 2 p. 324.

5) Ch. E. St. John, Ueber die Vergleichung des Lichtemissionsvermögens der Körper bei hohen Temperaturen und über den Auerschen Brenner. Wiedem. Ann. **56**. p. 433—450 (1895).

6) A. A. Campbell Swinton, On the luminosity of the rare earths when heated in vacuo by means of cathode rays. Proc. Roy. Soc. **65**. p. 115—119 (1899).

nimmt nicht mit der Zeit ab, wie es im Brenner der Fall ist, weil sich dort die Structur ändert. St. John schliesst also, das Licht des Auerbrenners sei *eine* einfache Folge der Temperatursteigerung; das Licht werde relativ so stark, weil das Emissionsvermögen der Erden sehr gross sei, weil ihre Wärmeleitungsfähigkeit sehr gering sei und die Vertheilung sehr fein, wodurch bewirkt werde, dass die Temperatur sehr hoch steige.

Diese Erklärung ist offenbar unbefriedigend, sie macht gar keinen Versuch aufzuklären, weshalb grade dies Gemisch so auffallend günstig ist. Man sollte erwarten, dass z. B. reines Zircon noch mehr Licht gebe, wovon doch *keine* Rede ist. Man sollte ebenso erwarten, dass eine gewöhnliche leuchtende Flamme, in welcher noch viel feiner vertheilter Russ strahlt, der doch vermuthlich dem schwarzen Körper noch näher steht, noch heller sein würde.

110. Eine neue Idee zur Erklärung führt Bunte[1]) ein. Killing[2]) hatte gefunden, dass die fein vertheilten Erden eine katalytische Wirkung auf die Gase ausüben, wie wir sie z. B. am Platinrohr kennen. Wenn man gegen einen ausgeglühten Strumpf Leuchtgas strömen lässt, so wird dasselbe im Strumpf verdichtet und erhitzt ihn bis zum Glühen. Bringen wir einen solchen Strumpf in ein brennbares Gasgemisch, dessen Temperatur noch etwa 300° unter der Entzündungstemperatur liegt, so entzündet sich das Gas. Bunte nimmt nun an, dass auch in der hohen Temperatur der Bunsenflamme ein solcher Vorgang stattfinde, und dadurch die Temperatur um etwa 300° erhöht werde, so dass das starke Licht nur auf der höheren Temperatur beruhe. Das halte ich nun für recht zweifelhaft; mit wachsender Temperatur nimmt die katalytische Wirkung ab. Auch die Erklärung für die Nothwendigkeit der besonderen Mischung halte ich für nicht brauchbar: Bunte sagt, die katalytische Wirkung werde nur von Cer hervorgebracht; das Thor diene nur als sehr fein vertheilter Träger, der hoch erhitzt wird. Es sei die Mischung am günstigsten, bei welcher so wenig Cer wie möglich vorhanden sei, aber genug, um auf die ganze Gasmasse katalytisch zu wirken. Mir scheint das alles nicht bewiesen, sondern nur angenommen. Bunte kommt übrigens zu der Aufstellung dieser Erklärung, da er sich überzeugt zu haben glaubt, dass die Erden kein höheres Emissionsvermögen haben, als andere Körper, z. B. Kohle, Magnesia, auch reines Thor und Auermischung sich nicht unterscheiden. Er findet das, indem er wieder einmal den falschen Versuch von Becquerel ausführt, mehrere Körper zugleich oder auch nach einander in einem nahezu geschlossenen Hohlraum zu erhitzen. Da muss er natürlich von allen die gleiche Intensität erhalten, die des schwarzen Körpers[3]).

111. Gegen die katalytische Wirkung sprechen sich auch Le Chatelier

---

1) H. Bunte, Ueber die neuere Entwickelung der Flammenbeleuchtung. Ber. Chem. Ges. **31**. p. 5—25 (1897).

2) Killing, J. f. Gasbeleuchtung 1896, p. 697*.

3) Vergl. § 15 und 77.

und Boudouard[1]) aus, da sie beobachten, dass der Strumpf genau ebenso hell leuchtet, wenn man ihn in verbrannten Gasen erhitzt. Diese Autoren vergleichen die Strahlung mit der eines Spaltes, also eines angenähert schwarzen Körpers und finden, dass die Strahlung des Strumpfes für keine Wellenlänge grösser ist, als die des schwarzen Körpers. Es ist also durchaus unnöthig, eine andere Quelle des Leuchtens anzunehmen, als die hohe Temperatur. Sie vergleichen dann die Helligkeit in verschiedenen Spectralregionen für Platin, Eisenoxyd, den Auerstrumpf, die Oxyde von Thor, Cer, Lanthan, Uran; sie finden, dass für den Auerstrumpf die Intensität unverhältnissmässig wächst, wenn man zu kürzeren Wellenlängen geht, und sie erklären daher die Strahlung für die eines gefärbten Körpers, d. h. eines solchen, der namentlich die sichtbaren und noch mehr die kürzesten Wellen absorbirt und emittirt. Dass die ultrarothen Strahlen schwächer emittirt werden, ist aber eine reine Hypothese. Die Autoren meinen nun, da die Wärmestrahlen schwächer emittirt werden, als von einem schwarzen Körper, so müsse die Temperatur des Strumpfes im Bunsenbrenner wesentlich höher werden, als die eines schwarzen Körpers unter denselben Umständen werden würde, und die Folge davon sei erhöhte Emission, und Emission kürzerer Wellen. Man sieht, dass hier wieder gar kein Versuch gemacht wird, den merkwürdigsten Theil der ganzen Erscheinung zu erklären, dass nämlich nur diese eine Mischung so wirksam ist, während die Bestandtheile für sich ganz schwach leuchten. Uebrigens geben Lummer und Pringsheim[2]) an, die Energiecurve des Auerlichtes unterscheide sich nicht wesentlich von der eines schwarzen Körpers derselben Temperatur, und damit fiele so wie so die ganze Erklärung.

Nernst und Bose[3]) machen ganz ähnliche Versuche und Schlüsse. Sie glauben durch photometrische Messungen zu finden, dass das Auerlicht ärmer an rothen Strahlen sei, als eine etwa gleich helle Glühlampe, nehmen dasselbe ohne Weiteres für ultrarothe Strahlung an und sagen, da der Glühkörper weniger Wärme ausstrahle, als andere Substanzen, werde er in der Flamme höher erhitzt. Auch dieser Erklärung wird also durch die Angaben von Lummer und Pringsheim widersprochen. Nernst und Bose zeigen weiter, dass katalytische Wirkung nicht in Frage kommt: von zwei Fäden aus seltenen Erden wird der eine in der Flamme, der andere durch Strom erhitzt; wenn die Temperatur gleich ist, was durch den electrischen Widerstand controllirt wird, ist auch die Ausstrahlung dieselbe.

Thiele[4]) bringt einen Auerstrumpf in den Funkenstrom eines mit

1) H. Le Chatelier et O. Boudouard, Sur la radiation des manchons à incandescence. C. R. **126**. p. 1861—1864 (1898).

2) O. Lummer und E. Pringsheim, Temperaturbestimmung fester glühender Körper. Verh. deutsche Phys. Ges. 1. p. 230—235 (1899). Es ist zu bedauern, dass die Verfasser die Energiecurve nicht veröffentlicht haben.

3) W. Nernst und E. Bose, Zur Theorie des Auerlichts. Physik. Zs. **1**. p. 289—291 (1900).

4) H. Thiele, Ueber das Leuchten der Auer-Glühkörper. Ber. Chem. Ges. **33**, 1. p. 183—187 (1900).

Wehnelt-Unterbrecher betriebenen Inductors, der nahe das Aussehen eines Flammenbogens hat. Dabei zeigt sich nichts Auffallendes in der Lichtemission, namentlich kein Unterschied für verschiedene Mischungen von Cer und Thor. Thiele meint, das könne daran liegen, dass ein Theil der Electricitätsausgleichung durch Leitung im Strumpfe stattfinde, dass verschiedene Mischungen verschieden gut leiten, und dadurch die Resultate gefälscht werden. Nun entsteht über dem eigentlichen Bogen eine Art von Flamme[1]; Thiele meint, hier könne keine Electricitätsleitung mehr in Betracht kommen, und erhitzt die Strümpfe in ihr; dabei findet er, dass die Auermischung erheblich stärker leuchtet, und er schliesst, diese Mischung habe ein specifisches Emissionsvermögen.

Alles zusammen macht es wahrscheinlich, dass wir es im Auerlicht zwar mit der Strahlung eines festen Körpers durch Wärme zu thun haben, aber aufgeklärt ist die Erscheinung noch nicht.

112. Bevor ich weiter gehe, will ich die Namen besprechen, welche für die uns beschäftigenden Erscheinungen eingeführt worden sind und welche vielfach kürzeren Ausdruck gestatten. E. Wiedemann hat das Verdienst, zuerst die Vorstellung von der Entstehung des Lichtes durch andere als Wärmeenergie stärker betont zu haben, und er hat auch zuerst für diese Fälle bestimmte Namen eingeführt. Er spricht[2] von normalem Leuchten, wenn dasselbe Folge von Wärme ist, in allen übrigen Fällen von Luminescenz. Dabei wird durch einen Vorsatz angedeutet, woher die Energie genommen wird; so bekommen wir Chemiluminescenz, wenn chemische Wirkungen das Licht erzeugen, Photoluminescenz bei der Fluorescenz und Phosphorescenz, die durch einfallendes Licht erregt werden, Electroluminecenz z. B. in den Geisslerschen Röhren, Tribo- und Piezo-Luminescenz, wenn Licht beim Reiben oder Brechen auftritt, Kathodoluminescenz, wenn die Kathodenstrahlen das Leuchten erregen, u. s. w. Diese Namen sind recht bequem, aber man darf nicht vergessen, wie es mir in manchen neueren Arbeiten zu geschehen scheint, dass es eben nur Namen sind, die über das Wesen der Sache nichts aussagen. Wir sind in der Erkenntniss dessen, was im Geisslerrohr vorgeht, wenn das Gas leuchtet, nicht um ein Haar breit weiter, wenn wir sagen: es ist Electroluminescenz. Wiedemann spricht auch von einer Luminescenztemperatur für irgend eine Wellenlänge und versteht darunter die Temperatur, auf welche der betreffende Körper erhitzt werden müsste, um für dieselbe Wellenlänge dieselbe Intensität zu geben, wenn er nur durch Wärme strahlte.

R. v. Helmholtz[3]) führt für die beiden Arten des Leuchtens die Namen

---

1) Dies wird wohl die zuerst von Crookes beobachtete Verbrennung von Stickstoff und Sauerstoff der Luft sein. Siehe W. Crookes, The flame of burning nitrogen. Chem. News **65**. p. 301 (1892).

2) E. Wiedemann, Ueber Fluorescenz und Phosphorescenz. Wiedem. Ann. **34**. p. 446—463 (1888).

3) R. v. Helmholtz, Die Licht- und Wärmestrahlung verbrennender Gase. Verh. d. Ver. z. Beförder. d. Gewerbefl. in Deutschl. 1889. Auch bei L. Simion, Berlin 1890. Siehe p. 28.

reguläre und irreguläre Strahlung ein, Warburg[1]) spricht von thermactinen und allactinen Processen, je nachdem das Licht nur auf Kosten von Wärmeenergie oder auch anderer Energie erzeugt wird. Am gebräuchlichsten sind aber die Bezeichnungen von Wiedemann geworden.

b) Flammen.

113. Wenn wir nun wieder zu den Vorgängen in Flammen zurückkehren, welche durch Salze gefärbt sind, so dass sie uns das Spectrum zeigen, so tritt die Frage an uns heran: welches sind die chemischen Processe, welche sich in der Flamme abspielen? Eine entschiedene Antwort darauf lässt sich aber leider nicht geben. Früher nahm man einfach an, bei der hohen Temperatur der Flamme werde das Salz einfach dissociirt, und die freien Metallatome sendeten das Licht aus. So erklären Kirchhoff und Bunsen[2]) das Auftreten immer desselben Spectrums bei allen Salzen desselben Metalles, „weil die von uns verflüchtigten Salze bei der Temperatur der Flamme nicht bestehen blieben, sondern zerfielen, so dass es immer die Dämpfe des freien Metalls waren, welche die Linien desselben erzeugten.“ Aber schon die Untersuchungen von Mitscherlich brachten Schwierigkeiten, indem sie zeigten, dass vielfach gar nicht die Linien des Metalls, sondern des Oxyds, oder unter Umständen auch anderer Verbindungen, auftreten. Wir wissen, dass in der Flamme Stellen vorhanden sind, wo durch die Flammengase Reductionen hervorgebracht werden, andererseits Theile, wo durch die äussere Luft Oxydationen eintreten. Nun ist in manchen Fällen in der That das Spectrum des Flammenkerns verschieden von dem der Flammenhülle, aber durchaus nicht in allen Fällen. So zeigen Natriumsalze überall das Spectrum des Natriums, auch in den Theilen, wo zweifellos lebhafte Oxydation vorhanden ist, und es ist nicht recht verständlich, wie hier metallisches Natrium existiren kann.

Es finden sich in der Litteratur eine ganze Reihe von Bemerkungen über die Vorgänge in einzelnen bestimmten Fällen, welche aber alle hypothetischer Natur sind und keine allgemeinen Fingerzeige geben. Ich will mich daher darauf beschränken, hier auf einige Abhandlungen von Smithells[3]) hinzuweisen, in denen einige der auftretenden Schwierigkeiten für bestimmte Fälle genauer discutirt werden. Smithells glaubt einen Ausweg aus den chemischen Schwierigkeiten zu finden, indem er eine schon früher wiederholt aufgestellte Hypothese annimmt, in den Flammen entständen nicht gewöhnliche Atome, sondern Ionen. Zur Besprechung dieser Hypothese wollen wir uns nun wenden.

114. Die Litteratur über Beziehungen zwischen Flammen und Electricität ist ausserordentlich umfangreich, und es ist natürlich nicht meine Aufgabe,

1) E. Warburg, Lehrbuch der Experimentalphysik. Freiburg bei Mohr, 1893, p. 271.

2) G. Kirchhoff und R. Bunsen, Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen. Pogg. Ann. **113**. p 337--381 (1861). Siehe p. 381.

3) A. Smithells, The luminosity of gases. Phil. Mag. (5) **37**. p. 245—259 (1894); ibid. (5) **39**. p. 122—133 (1895). A. Smithells, H. M. Dawson, H. A. Wilson, The electrical conductivity and luminosity of flames containing vaporised salts. Phil. Trans. **193** A. p. 89—128 (1899).

diese Beziehungen hier ausführlich zu erörtern; in Wiedemann's Electricität wird man das Meiste darüber finden. Ich will nur einige Arbeiten, die sich specieller mit unseren Fragen über die Flammen beschäftigen, hier besprechen.

Hittorf[1]) hat in der schon citirten wichtigen Abhandlung aus dem Jahre 1879 zwei Beobachtungen mitgetheilt, die uns interessiren: wenn durch ein verdünntes Gas eine Glimmentladung geht, so wird das Gas leitend, so dass es quer gegen die Richtung der ersten Entladung einer sehr kleinen electromotorischen Kraft den Durchgang gestattet. Diese Erscheinung wird durch Entstehung von Ionèn im Gase erklärt, also durch eine Electrolyse des Gases. — Wenn man die Enden einer Batterie in einiger Entfernung sich gegenüber stellt, so dass der Widerstand der Luft zu gross ist, um einen Uebergang der Electricität zu gestatten, und bringt nun zwischen die Electroden eine mit Kalisalz gefärbte Flamme, so tritt eine Erhöhung der Leitfähigkeit auf, die Entladung setzt ein. — Giese[2]) hat Untersuchungen über Flammen ausgeführt, welche ergaben, dass nicht nur die Flamme selbst leitet, sondern auch die von ihr aufgestiegenen verbrannten Gase. Giese erklärt dies durch die Annahme, in der Flamme werden Ionen gebildet, welche noch eine Zeit lang bestehen bleiben, bis sie sich durch Wiedervereinigung entladen haben. — Arrhenius[3]) spricht es vielleicht zuerst entschieden aus, Leuchten und Leitungsfähigkeit gehen Hand in Hand. Wie Hittorf und Siemens gefunden, dass erhitzte Luft nicht leuchtet, so findet er, dass sie bei 600° auch nicht leitet[4]). Auch die nicht leuchtende Bunsenflamme leite kaum; sobald man ein Salz hineinbringt, welches die Flamme färbt, leitet sie auch. — Gegen die Angabe, die gefärbte Flamme leite, wenden sich zwar Wiedemann und Ebert[5]), aber wie alle späteren Untersuchungen zeigen, mit Unrecht.

Die Annahme, das Leiten der Flamme beruhe auf einer Bildung von Ionen durch die chemischen Processe in der Flamme, erhält nun eine Stütze auf ganz anderem Wege. R. v. Helmholtz[6]) hatte Versuche über die Condensation von Wasserdampf, Nebelbildung, ausgeführt, und dabei z. B. gefunden, dass dieselbe hervorgerufen werde einerseits durch electrisirte Luft, andererseits durch Flammengase. Er hatte es wahrscheinlich machen können, dass in diesen Fällen nicht Staubtheilchen als Nebelkerne wirken, sondern Ionen, die in beiden Fällen erzeugt werden. In einer mit Richarz gemeinsam ausgeführten Unter-

1) W. Hittorf, Wiedem. Ann. 7. p. 614 und 603 (1879).

2) W. Giese, Experimentelle Beiträge zur Kenntniss vom electrischen Leitungsvermögen der Flammengase. Wiedem. Ann. 17. p. 236—257, 519—550 (1882).

3) Sv. Arrhenius, Ueber das Leitungsvermögen der phosphorescirenden Luft. Bih. till. k. Sv. Vetensk. Akad. Handl. 13, 1. p. 1—28 (1887), auch Wiedem. Ann. 32. p. 545—572 (1887).

4) Hittorf findet grade im Gegentheil, dass das nichtleuchtende Gas gut leitet!

5) E. Wiedemann und H. Ebert, Ueber electrische Entladungen in Gasen und Flammen. Wiedem. Ann. 35. p. 209—264 (1888).

6) R. v. Helmholtz, Versuche mit einem Dampfstrahl. Wiedem. Ann. 32. p. 1—19 (1887).

suchung[1]) wird diese Annahme einer strengeren Prüfung unterworfen und gezeigt, dass überall, wo ein chemischer Process vor sich geht, auch wenn dessen Producte gasförmiger Natur sind, die Bedingungen für Nebelbildung gegeben sind. Dasselbe ist der Fall, wenn wir Gase electrisiren, auch wenn sie sorgfältig von allen festen Theilchen gereinigt sind. Die Verfasser wissen es im ganzen wahrscheinlich zu machen, dass immer Ionen die wichtigsten Nebelbildner sind, dass also solche in den Flammen entstehen.

Arrhenius[2]) untersucht nun genauer die Leitfähigkeit von Flammen, die durch Salze gefärbt sind. Er benutzt den Zerstäuber von Gouy[3]) und verschieden concentrirte Lösungen, und findet —, aber im Wesentlichen nur für die Alkalien —, dass die Leitfähigkeit unabhängig von der Art des Salzes, abhängig nur von der Menge des in der Flamme vorhandenen Metalls sei; und zwar soll die Leitfähigkeit proportional der Wurzel aus der Concentration wachsen. Da Gouy[4]) gefunden hat, dass die Helligkeit der auf gleiche Weise gefärbten Flammen ebenfalls proportional der Wurzel aus der Concentration wächst, so stimmt dies sehr gut mit der Hypothese von Arrhenius, dass Leuchten und Leiten einander proportional sind, beides nur durch die vorhandenen Ionen hervorgebracht wird, in den Flammen also Electrolyse vorhanden sei. Sowohl gegen die Versuche als gegen ihre Deutung liesse sich vielerlei einwenden; ich will indessen nicht näher darauf eingehen, da spätere Versuche die Unrichtigkeit erwiesen haben. Nur ein Resultat sei noch erwähnt: die Leitfähigkeiten von Li, Na, K, Rb, Cs sollen sich verhalten, wie 2.5 : 8.5 : 64 : 82 : 116, d. h. die Leitfähigkeit wächst mit dem Atomgewicht. Die Empfindlichkeit der spectralanalytischen Flammenreactionen hat aber im Ganzen den umgekehrten Gang, und da sie im Wesentlichen der Helligkeit proportional ist, so ergiebt sich aus diesem Vergleich verschiedener Elemente, dass Leitfähigkeit und Helligkeit umgekehrt proportional sind, ein Resultat, das Arrhenius' Ansicht widerspricht.

Zahlreiche hierher gehörige Versuche sind von Hemptinne[5]) ausgeführt worden, welche beweisen, dass die Verhältnisse viel verwickelter sind. Er will zuerst sehen, ob Gase, während sie chemisch reagiren, Leitfähigkeit erhalten, da sich dabei sicher Ionen bilden; aber sie leiten nicht. Dann untersucht er, ob dissociirte Gase leiten: Chlorammonium leitet mit steigender Temperatur immer besser. HCl leitet auch bei höheren Temperaturen, aber auch schon

---

1) R. v. Helmholtz und F. Richarz, Ueber die Einwirkung chemischer und electrischer Processe auf den Dampfstrahl und über die Dissociation der Gase, insbesondere des Sauerstoffs. Wiedem. Ann. **40**. p. 161—202 (1890).

2) Sv. Arrhenius, Ueber die Leitung von Electricität durch heisse Salzdämpfe. Wiedem. Ann. **42**. p. 18—76 (1891).

3) Siehe Bd. I, p. 149.

4) A. Gouy, Recherches photométriques sur les flammes colorées. Ann. chim. et phys. (5) **18**. p. 5—101 (1879), siehe p. 93.

5) A. de Hemptinne, Ueber die electrische Leitfähigkeit der Flamme und der Gase. Zs. f. physik. Chem. **12** p. 244—274 (1893).

bei solchen, wo noch kaum Dissociation vorhanden ist; andere Gase leiten nicht, auch wenn sie zweifellos dissociirt sind. Dann findet Hemptinne, dass Leitung durch Gase nur eintritt, wenn die Electroden heiss sind, dass aber heisse Electroden nicht eine genügende Bedingung für Leitfähigkeit sind, ebenso wie Leitfähigkeit nur vorhanden, wenn das Gas dissociirt ist, aber Dissociation genügt noch nicht für das Bestehen von Leitfähigkeit.

Wilson[1]) giebt an, die Ionisation der Salzlösungen in Flammen sei nicht in der Flamme vorhanden, sondern trete nur an den in die Flamme getauchten Electroden ein. Die negativen Ionen bewegen sich wesentlich schneller, als die positiven, was für Flammengase auch schon Mc Clelland[2]) gefunden hatte.

Am wichtigsten scheint mir eine Abhandlung von Smithells, Dawson und Wilson[3]). Sie finden, dass nur bei sehr geringen Concentrationen und nur bei den Haloidverbindungen der Alkalien das Gesetz von Arrhenius angenähert gilt, dass die Leitfähigkeit proportional der Wurzel aus der Concentration sei. In allen übrigen Fällen gilt es durchaus nicht. Der wichtigste Versuch aber ist folgender: schon Mitscherlich[4]) und dann Gouy[5]) hatten beobachtet, dass wenn man in eine Gasflamme Salzsäure oder Chloroformdämpfe führt, die Färbung der Flamme durch Salze ausserordentlich stark verringert wird, fast verschwindet. Die Verfasser messen nun die Leitfähigkeit solcher Flammen und finden sie kaum geändert gegen die gewöhnliche Flamme. Sie schliessen daraus, wie mir scheint, mit vollem Recht, dass die Leitfähigkeit der mit Salzen gefärbten Flammen nichts mit der Helligkeit der Spectrallinien zu thun habe. Damit ist dann aber auch ausgesprochen, dass das Leuchten dieser Flammen nichts mit den in ihnen gebildeten Ionen zu thun habe.

Es wäre noch eine neueste Abhandlung von Marx[6]) zu erwähnen. Er bestätigt den Einfluss der Temperatur der Electroden und meint die Dissociation in den Flammen entstehe „durch die electromagnetische Resonanz des OH-Ions auf ultra-rothe Strahlung."

Fassen wir nun alles zusammen, was über das Leuchten in Flammen aus den besprochenen Arbeiten hervorgeht, so denke ich, ist mein anfänglicher Ausspruch, dass wir gar nichts wissen, gerechtfertigt. Es ist freilich wahrscheinlich gemacht, dass das zu discontinuirlichen Spectren zerlegbare Licht in vielen Fällen nicht auf directer Wirkung der Temperatur beruht, sondern

1) H. A. Wilson, On the electrical conductivity of flames containing salt vapours. Proc. Roy. Soc. **65**. p. 120—123 (1899).

2) J. A. Mc Clelland, On the conductivity of the hot gases from flames. Phil. Mag. 5) **46**. p. 29—42 (1898).

3) A. Smithells, H. W. Dawson, H. A. Wilson. The electrical conductivity and luminosity of flames containing vaporised salts. Phil. Trans. **193** A. p. 89—128 (1899).

4) A. Mitscherlich, Pogg. Ann. **116**. p. 499—507 (1862) und Pogg. Ann. **121**. p. 459 —488 (1864), siehe p. 472.

5) A. Gouy, Sur les caractères des flammes chargées de poussière saline. C. R. **85**. p. 439—442 (1877).

6) E. Marx, Ueber den Potentialfall und die Dissociation in Flammengasen. Göttinger Nachr. 1900, p. 34—67. Drudes Ann. **2**. p. 768—797 (1900).

dass die bei den chemischen Processen frei werdende Energie zum Theil direct in Lichtschwingungen umgewandelt wird. Aber in welchen Fällen diese Erklärung zutrifft, in welchen nicht, welcher Art in den einzelnen Fällen die chemischen Processe sind, ob dabei Ionen entstehen und ob sie irgend etwas mit dem Leuchten zu thun haben, alles das sind Fragen, deren sichere Beantwortung der Zukunft überlassen bleiben müssen.

115. Eine ganz specielle Frage möge hier zum Schlusse noch kurz berührt werden, welche namentlich für die Astrophysik von Interesse ist, die nach den Bedingungen für das Auftreten der Wasserstofflinien. Plücker[1]) giebt an, er habe in der Knallgasflamme diese Linien gesehen. Dem widerspricht allerdings eine Aeusserung von Hittorf[2]), dem Mitarbeiter Plückers in späteren Jahren; er sagt, dass er und Plücker die characteristischen Linien des Wasserstoffs in der Knallgasflamme vergebens gesucht hätten. So mag denn die erste Beobachtung von Plücker ein später von ihm selbst als solcher erkannter Irrthum gewesen sein. Ebenso wird auch eine von Secchi[3]) berichtete Beobachtung von Deville zu erklären sein. Liveing[4]) hat jedenfalls die Linien in der Flamme auf keine Weise erhalten können, während sie im Bogen häufig[5]) gefunden sind; in Geisslerröhren gehören sie bekanntlich zu den am leichtesten erscheinenden Linien und hier zeigen sie auch Selbstumkehr[6]), ebenso bei Funken in Wasserstoff von grösserem Druck. Es ist daher besonders von Astrophysikern wiederholt die Vermuthung ausgesprochen worden, die Linien könnten nur durch electrische Einwirkung entstehen, und man hat daher aus den Protuberanzen electrische Entladungen machen wollen.

Dem gegenüber ist es von Interesse, dass die Wasserstofflinien auch in Flammen constatirt worden sind, wenn auch unter nicht genauer erkannten Bedingungen. Sowohl Watts[7]), als Hartley[8]) haben sie umgekehrt in den

---

1) J. Plücker, Ueber recurrente Ströme und ihre Anwendung zur Darstellung von Gasspectren. Pogg. Ann. **116**. p. 27—54 (1862), siehe p. 48.

2) W. Hittorf, Wiedem. Ann. **7**. p. 578.

3) A. Secchi, Atti acc. Nuovi Lincei **25**. p. 395—412 (1872).

4) G. D. Liveing, Note on Plücker's supposed detection of the line-spectrum of hydrogen in the oxyhydrogen flame. Phil. Mag. (5) **34**. p. 371—375 (1892).

5) A. Secchi, Sur le spectre du fer et de quelques autres métaux dans l'arc voltaique. C. R. **77**. p. 173—177 (1873). D. v. Monckhoven, De l'élargissement des raies spectrales de l'hydrogène. C. R. **95**. p. 378—381 (1882). G. D. Liveing and J. Dewar, On the spectra of the compounds of carbon with hydrogen and nitrogen. Proc. Roy. Soc. **30**. p. 152—162 (1880). G. D. Liveing and J. Dewar, Note on the reversal of hydrogen lines, and on the outburst of hydrogen lines when water is dropped into the arc. Proc. Roy. Soc. **35**. p. 74—76 (1883). L. Thomas et Ch. Trépied, Sur l'application des hautes températures à l'observation du spectre de l'hydrogène. C. R. **109**. p. 524—525 (1889). O. H. Basquin, The spectrum of hydrogen given by the metallic arc of tin, copper, silver etc. Astrophys. J. **14**. p. 1—16 (1901).

6) G. D. Liveing and J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **35**. p. 74—76 (1883); V. Schumann, The hydrogen line H_β in the spectrum of Nova Aurigae and in the spectrum of vacuum tubes. Astron. & Astrophys. **12**. p. 159—166 (1893). Auch Hasselberg und Fiévez wären zu nennen.

7) M. Watts, On the spectrum of the Bessemer flame. Phil. Mag. (4) **34**. p. 437—440 (1867).

8) W. N. Hartley, Flame spectra at high temperatures. — Part. III. The spectroscopic

beim Bessemerprocess aus dem Converter aufsteigenden Flammen gesehen, und zwar beide bei besonders nassem Wetter. Da Hartley die Linien sogar photographirt hat, ist ein Irrthum ganz ausgeschlossen.

c) Electrisch erregte Gase.

116. Wir verlassen damit die Fragen nach dem Ursprung des Lichtes bei Flammen und wenden uns zum Bogen. Auch hier ist alles noch im Dunkel. Wegen der so viel höheren Temperatur können wir hier eher erwarten, normale Strahlung zu erhalten, während andererseits die sich in den Dämpfen abspielenden electrischen Vorgänge es nahe legen, auch in ihnen eine directe Quelle der Lichtenergie zu sehen. Im ersten Bande[1]) sind die Untersuchungen über die Temperatur des Bogens ausführlich besprochen; es hat sich gezeigt, dass die positive Kohle, von welcher sich die Dämpfe vornehmlich entwickeln, etwa 4000° abs. besitzt, dass aber wahrscheinlich der Bogen selbst noch höhere Temperatur hat. Seine Temperatur ist nicht wie die der Kohlen begrenzt durch den Sublimationspunkt und kann unbegrenzt steigen; sie wird daher wahrscheinlich von der Stromstärke und von der Natur des Dampfes abhängen. Von der möglichen Höhe der Temperatur aber haben wir keine Ahnung.

Beim Bogen liegt es viel näher an eine electrolytische Leitung zu denken, als bei den Flammen, und die dafür sprechenden Versuche sind im ersten Bande[2]) angeführt worden. Sie haben nach meiner Meinung den gewünschten Beweis nicht erbracht, wenn auch mancherlei Beobachtungen sich bequem so deuten lassen. So wissen wir nicht, ob wir es im Bogen mit einem Luminescenzvorgang oder mit regulärer Strahlung zu thun haben. Die gerade hier so häufig auftretenden Erscheinungen der Selbstumkehrung könnten vielleicht zu Gunsten der regulären Strahlung gedeutet werden, da sie wenigstens qualitativ das Kirchhoffsche Gesetz gültig erscheinen lassen. Auch der oben (p. 157) erwähnte Versuch von Liveing und Dewar, bei welchem Metallspectra in von aussen erhitzten Kohlestäben erzeugt wurden, und bei dem sich Spectra ergaben, die ihrem Charakter nach zwischen Bogenspectren und Knallgasspectren stehen, kann für normale Strahlung sprechen.

Paschen[2]) schliesst dagegen aus einem von mir angestellten Versuch, dass es sich um Luminescenz handle, und ich habe früher diese Deutung auch für richtig gehalten, bin aber jetzt anderer Ansicht. Wenn es sich um reguläre Strahlung handelt, so kann ihre Intensität nie grösser sein, als die des schwarzen Körpers gleicher Temperatur. Vergleicht man aber das Spectrum der positiven Kohle, welche man bei der hohen Temperatur angenähert als schwarzen

---

phenomena and thermo-chemistry of the Bessemer Process. Phil. Trans. **185**, A. p. 1041—1091 (1894), siehe p. 1061. Auch. Proc. Roy. Soc. **56**. p. 193—199 (1894).

1) Band I, §§ 152—156.

2) Band I, §§ 162—165.

3) F. Paschen, Notiz über die Gültigkeit des Kirchhoffschen Gesetzes von der Emission. Wiedem. Ann. **51**. p. 40—46 (1894).

Körper betrachten kann, mit dem des Bogens, so sieht man, dass die Intensität der Linien des Bogens ausserordentlich überlegen ist, und Paschen schloss daraus, der Bogen strahle stärker als der schwarze Körper. Da aber der Bogen wesentlich heisser sein kann, und da die Strahlung, wie wir aus den neueren Untersuchungen wissen, so ausserordentlich stark mit der Temperatur wächst, so kann eine Temperaturdifferenz von 500⁰ oder 1000⁰ den Intensitätsunterschied erklären. Jedenfalls scheint mir der Beweis für Luminescenz des Bogens nicht erbracht. Es wäre sehr erwünscht, wenn Versuche über das Emissionsvermögen und Absorptionsvermögen des Bogens ausgeführt würden, die freilich grosse, aber doch wohl überwindliche Schwierigkeiten bieten würden.

Noch zwei Arbeiten sind zu nennen, die diese Frage zu lösen suchen: Crew und Basquin[1]) photographiren den Bogen, der in einem geschlossenen Gefäss in verschiedenen Gasen erzeugt ist, unmittelbar, nachdem der Strom unterbrochen worden ist. Wenn Eisenstäbe in Wasserstoff gebrannt haben, so bleibt eine leuchtende Wolke zurück, welche die Wasserstofflinien zeigt. Chemisch reines Zink oder Magnesium dagegen zeigen kein Nachleuchten. Als Resultat ergiebt sich, dass Metalldämpfe, die auf die Temperatur des Bogens erhitzt waren, nach 0,001 Secunde kein characteristisches Spectrum mehr geben. Ob man aber daraus schliessen soll, dass sich die Dämpfe nur so schnell abkühlen, oder ob man annehmen muss, dass allein die Wirkung des Stromes, sei sie chemischer oder electrischer Natur, das Leuchten bedingt, bleibt unentschieden.

Aehnliche Versuche, die mir aber auch keine eindeutige Erklärung zu geben scheinen, führt Brown[2]) aus.

117. Gehen wir nun zu den electrischen Entladungen über, so werden die Erscheinungen abermals verwickelter und unbekannter. Wir könnten zunächst versuchen, eine Unterscheidung zwischen Entladungen zwischen Metallelectroden bei Atmosphärendruck und den in verdünnten Gasen zu machen, da die Erscheinungen dabei wesentlich verschieden sind: im ersten Falle erhalten wir ja besonders die Linien der Metallelectroden, im zweiten sind diese fast ohne Einfluss, wir sehen nur die Spectra der Gase, und das ganze Aussehen der Entladung ist ein anderes. Mir scheint, dass noch vielfach angenommen wird, dass wir im ersten Falle eine reine Wärmewirkung vor uns haben, denn es wird oft von der ungeheuren Temperatur des Funkens gesprochen, ein Ausdruck, welchen schon Kirchhoff und Bunsen[3]) gebrauchen. Ueber diese Temperatur aber wissen wir absolut nichts[4]); wir sehen zwar, dass sich Dämpfe aller Metalle zwischen den Electroden bilden, ob sie aber durch Erhitzung entstehen, oder durch eine directe Wirkung der Electricität

1) H. Crew and O. H. Basquin, On the source of luminosity in the electric arc. Rep. Brit. Ass. 1897. p. 577—579; Proc. Amerc. Acad. **23**. p. 337—349 (1898).

2) N. H. Brown, A photographic study of the electric arc. Physic. Review **7**. p. 210—216 (1898).

3) G. Kirchhoff und R. Bunsen, Pogg. Ann. **110**. p. 166 (1860).

4) Siehe Band I, p. 191.

selbst, die gleichzeitig Erwärmung hervorruft, ist unbekannt. Andererseits wissen wir[1]), dass die Art der Entladung Einfluss auf das Spectrum hat. Es war schon in der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts bekannt, dass Entladungen des condensirten Funkens anders wirken, als die des nichtcondensirten. Später erkannte man, dass wir im ersten Falle oscillirende Entladungen haben, und muss zweifellos darin den Hauptgrund des Unterschieds suchen.

118. Die schöne Untersuchung von Schuster und Hemsalech[2]) hat uns einen ersten Einblick in den Mechanismus des Leuchtens bei diesen oscillirenden Entladungen gegeben. Sie zeigte, dass der erste Funke durch Luft geht, die folgenden Schwingungen aber durch die entstandenen Metalldämpfe vermittelt werden. Es zeigte sich weiter, dass wenn man die Natur der Oscillationen, Schwingungsdauer und Dämpfung, ändert, was sich namentlich durch Einschaltung von Selbstinduction in den secundären Stromkreis machen lässt, — sich auch der Character des Spectrums ändert. Werden die Schwingungen gekräftigt, so treten die Luftlinien zurück. Hemsalech[3]) hat den Einfluss der Selbstinduction in einer grösseren Anzahl von Arbeiten weiter untersucht. Er findet, dass sie auf verschiedene Linien desselben Metalls verschieden wirkt, einzelne werden mit wachsender Selbstinduction schwächer und verschwinden schliesslich ganz, andere werden stärker. Zu letzteren gehören hauptsächlich die Linien, die im Bogen stark, im Funken schwächer sind. Die Versuche sind natürlich sehr zeitraubend, Spectra der verschiedenen Elemente müssen mit verschiedener Selbstinduction photographirt werden; so erklärt es sich, dass bis jetzt noch keine allgemein gültigen Thatsachen und einheitliche Regeln für das Verhalten der Linien gefunden wurden. Aber die Methode ist wichtig, weil sie gestattet, in der übergrossen Zahl der Linien der meisten Metallspectra Gruppen mit gemeinsamem Verhalten auszusondern, wenn wir auch über die Gründe dieses Verhaltens noch nichts wissen.

Die Untersuchung von Schuster und Hemsalech ist dann von Schenck[4]) mit grösseren Hülfsmitteln fortgeführt worden und hat sehr interessante, aber freilich auch noch unerklärte Resultate ergeben. Er beschäftigt sich im Wesentlichen nur mit dem Spectrum des Cadmium und findet ebenfalls, dass man seine Linien in Gruppen theilen kann, die mit wachsender

---

1) Siehe Band I, p. 181.

2) A. Schuster and G. Hemsalech, Phil. Trans. **193** A. p. 189—213 (1899). Siehe Bd. I, p. 185 u. folg.

3) G. A. Hemsalech, Sur les spectres des décharges oscillantes. C. R. **129**. p. 285—288 (1899); J. de phys. (3) **8**. p. 652—660 (1899); J. de phys. (3) **9**. p. 437—444 (1900). Sur l'influence du fer sur la décharge d'un condensateur à travers une bobine de self-induction. C. R. **130**. p. 898—900 (1900). Sur les étincelles oscillantes. C. R. **132**. p. 917—920 (1901). Sur l'influence de self-induction sur les spectres d'étincelle. C. R. **132**. p. 959—962 (1900). Sur le spectre de bandes de l'azote dans l'étincelle oscillante. C. R. **132**. p. 1040—1043 (1901). Recherches expérimentales sur les spectres d'étincelles. Paris bei A. Hermann 1901, 138 pp. 8°.

4) C. C. Schenck, Some properties of the electric spark and its spectrum. Johns Hopkins Univ. Circ. **19**. Nr. 146. p. 63—64 (1900). Ausführlich Astrophys. J. **14**. p. 116—135 (1901).

Selbstinduction verschwinden, schwächer werden oder stärker werden. Seine Eintheilung ist aber verschieden von derjenigen Hemsalechs. Er kann zeigen, dass in den verschiedenen Linien die Schwingungen der Electricität verschieden sind, und das scheint mir besonders wichtig. Die Untersuchung wird in der Weise ausgeführt, dass eine besondere Spectrallinie mittelst Spaltes aus dem Spectrum ausgesondert wird und nun durch einen rotirenden Spiegel, dessen Axe entweder parallel oder senkrecht zum Spalt steht, photographirt wird. Es zeigen sich dann die bekannten Oscillationsbilder, die Feddersen zuerst fand, aber sie sind verschieden in den verschiedenen Linien. In den dem Bogen eigenthümlichen Linien gehen z. B. die sich folgenden Lichtströme immer weiter nach der Mitte zu bei den sich folgenden Oscillationen; aber es ist gleichzeitig dauernd Licht in der Mitte.

Ich kann leider auf das ungemein reiche Detail dieser Arbeit nicht näher eingehen; erwähnen möchte ich nur noch, dass Schenck findet, die Funkenlinie des Mg bei 4481, welche so oft als Zeichen hoher Temperatur betrachtet wird, verschwinde, wenn die Electroden glühend werden und zu schmelzen anfangen.

Trotz dieser interessanten Arbeiten sind wir in der Frage nach der Entstehung des Lichtes im Funken und den Gründen für das verschiedene Verhalten der Linien nicht weiter gekommen. Hemsalech scheint geneigt, in einer geringeren Temperatur der oscillirenden Entladung den Hauptgrund für die Wirkung der Selbstinduction zu suchen, und manche andere theilen diese Ansicht; da die Schwingungsdauer grösser wird, sagen sie, wird die mittlere Intensität in jeder Schwingung und daher die Temperatur geringer. Damit stimme überein, dass das Spectrum des Funkens ähnlicher dem des Bogens werde, welches man ja gewöhnlich niedrigerer Temperatur zuschreibe. Schenck zieht grade den entgegengesetzten Schluss: da die Schwingungen länger andauern, so habe der Metalldampf mehr Zeit erhitzt zu werden, dem entspreche, dass namentlich die ultravioletten Bogenlinien gekräftigt werden, und so meint er, dass überhaupt die Temperatur im Bogen höher sei, als die im Funken. Auch Trowbridge und Richards[1]) meinen, bei oscillirender Entladung sei die Temperatur erheblich höher, als bei continuirlicher; aber sie lasse sich weder messen noch berechnen, da nur einzelne Theilchen davon betroffen würden.

Aber mir scheint, wir dürfen gar nicht die Hauptwirkung der Selbstinduction in einer geänderten Temperatur sehen. Hemsalech hat gezeigt, dass die Linien des Wasserstoffs selbst bei Atmosphärendruck ganz scharf sind, wenn man kräftig oscillirende Entladungen hindurch gehen lässt; ich habe mich von der Richtigkeit mit Hülfe eines Geisslerrohres überzeugt, in welchem bei 50 mm Druck die Linien ganz unscharf waren, bei Einschaltung einer Selbstinduction aber scharf wurden. Da aber in diesem Fall die Temperatur überhaupt niedrig bleibt, so kann man schwerlich von einer Wirkung

1) J. Trowbridge and Th. W. Richards, The temperature and ohmic resistance of gases during the oscillatory electric discharge. Americ. J. (4) 3. p. 327—342 (1897).

der Temperatur sprechen. Ferner hat Kerkhoff[1]) gezeigt, dass unter gewissen Bedingungen Selbstinduction die Temperatur in Geisslerröhren etwas herabsetzt, unter anderen Bedingungen steigert. Freilich kann man dagegen einwenden, dass solche Temperaturmessungen gar nicht die wahre Temperatur der leuchtenden Moleceln ergeben, — und dieser Einwand ist oft genug gegen die Messungen von Wiedemann, Hasselberg und anderen gemacht worden, — aber mir scheint, damit würde man indirect zugeben, dass überhaupt nicht von einer Temperatur des leuchtenden Gases geredet werden kann, sondern nur von einer Erregung einzelner Theilchen.

Versuche über den Einfluss der Temperatur hat schon Kirchhoff[2]) gemacht, indem er in den Secundärkreis eine feuchte Schnur einschaltete; Thalén[3]) hat die Intensität geschwächt, indem er einen Inductor mit Eisenkern in den Stromkreis brachte. In diesen Fällen nähert sich aber das Funkenspectrum dem Flammenspectrum; Hemsalech zeigt, dass der Eisenkern bei Thalén die Oscillationen vernichtet. Wir haben bei diesen älteren Versuchen also offenbar ganz andere Verhältnisse.

Ich schliesse aus dem allen, dass auch bei Funkenspectren nicht die Temperatur das Maassgebende ist, dass sie freilich hoch sein und mitwirken kann zur Lichterzeugung, dass aber der primäre Grund für das Leuchten in einer directen Wirkung der Electricität zu suchen ist, und dass Unterschiede dieser Wirkung in erster Linie zu erklären sind. Damit hätten wir in den Funkenspectren eine Luminescenzerscheinung oder irreguläre Strahlung. Es fällt damit aber auch der Unterschied zwischen Entladungen in verdünnten Gasen und bei Atmosphärendruck, der Unterschied der Erscheinungen ist ausschliesslich bedingt durch die Aenderung der Entladung.

119. Die älteren Autoren haben wohl ganz allgemein angenommen, dass wir es bei der electrischen Lichterregung ausschliesslich mit einer Wirkung sehr hoher Temperatur zu thun haben, wenn sie das auch nicht immer so direct aussprechen, wie etwa Plücker. Ångström hebt zwar, wie schon angeführt[4]), die Möglichkeit electrolytischer Wirkungen hervor, aber er hat nirgends eine solche Einwirkung zu constatiren versucht. Der erste vielleicht, der diesen Gedankengang entschiedener verfolgt hat, war Schuster. Er führt[5]) den Nachweis, dass die besonderen Spectra, welche bei manchen Gasen an der Kathode auftreten, nicht eine Folge besonderer Temperatur sein können, sondern Folge eines besonderen Molecels, welches durch chemische oder electrolytische Einflüsse entsteht.

Diese Anschauung der rein electrolytischen Leitung in Gasen ist später

1) K. Kerkhoff, Ueber Temperaturen in Geisslerschen Röhren. Inaug.-Dissert. Bonn, 1900, bei Bach Wwe., auch Drudes Ann. **2**. p. 327—344 (1901), siehe p. 340.

2) G. Kirchhoff, Abhandl. d. Berl. Akad. 1861, p. 73.

3) R. Thalén, Om spectralanalys. Upsala Univ. årsskrift 1866. Siehe dazu: B. Hasselberg, Note sur les spectres des décharges oscillantes. J. de phys. (3) **9**. p. 153—155 (1900).

4) Siehe § 100.

5) A. Schuster, On the passage of electricity through gases. Cambr. Proc. **3**. p. 57—61 (1877).

von Schuster in mehreren Abhandlungen verfochten worden, und Arrhenius, Baly und namentlich J. J. Thomson sind ihm darin gefolgt. Ich habe ihre Versuche schon im ersten Bande[1]) dieses Werkes kurz besprochen, muss nun aber noch einiges dazu fügen. Thomson hatte unter anderem[2]) gefunden, dass wenn man durch eine sehr enge Capillare, welche neben Wasserstoff wenig Cl enthält, Entladungen hindurchgehen lässt, nach einiger Zeit Cl-Linien nur an der Anode sichtbar sind, an der Kathode nur H-Linien. Kehrt man den Strom um, so erscheinen nach einiger Zeit, nicht sofort, die Cl-Linien an der neuen Anode. Er erklärt diese Beobachtung durch electrolytische Leitung und Transport des Cl nach der Anode, des H nach der Kathode. Um zu entscheiden, ob die Erklärung richtig ist, hat Morris-Airey[3]) den Versuch mit etwas weiteren Röhren wiederholt. Er füllt zu Wasserstoff so wenig Cl, dass die Linien desselben grade nur an der Anode sichtbar werden, wozu sich etwa 7% als nöthig zeigen. Das Rohr besass in der Mitte einen Hahn und dicht neben ihm zwei weitere Electroden, so dass es sich in jedem Augenblick in zwei getrennte Geisslerröhren zerlegen liess. Nach Thomson soll das Cl sich wirklich im Wesentlichen nur an der Anode befinden. Schliesst daher Morris-Airey den Hahn, nachdem der Strom längere Zeit durchgegangen ist, so sollte das Cl-Spectrum nur in der Hälfte sichtbar sein, die vorher die Anode enthalten hatte; der Versuch ergab das Gegentheil: das Cl war in beiden Hälften an der Anode sichtbar und zwar mit genau derselben Intensität. Das ist ein einwandsfreier Beweis, dass das Cl nicht durch electrolytische Convection getrennt worden war, sondern dass es durch eine andere Wirkung nur an der Anode sichtbar wird, aber überall in gleicher Menge vorhanden ist.

Thomson[4]) macht einige Einwendungen gegen diese Versuche: das Rohr habe zu viel Cl enthalten, und daher sei das Gas zurückdiffundirt. Ich sehe nicht ein, was die Menge des Cl mit der Diffusion zu thun hat; natürlich müsste immer etwas zurückdiffundiren, wenn überhaupt eine Trennung stattgefunden hat, bei Thomson ebenso, wie bei Morris-Airey, aber diese Menge ist immer proportional der überhaupt vorhandenen. Wenn trotzdem bei beiden Beobachtern das Cl nur an der Anode sichtbar war, so würde das nach Thomson bedeuten, dass die Convection die Diffusion überwog, und durch Schliessen des Hahnes hätten die Gase theilweise getrennt werden müssen.

Der Versuch zeigt also nach meiner Meinung evident, dass das Auftreten des Cl-Spectrums nur an der Anode nicht beweist, dass sich nur hier Cl befand, sondern nur, dass an der Anode allein die Bedingungen vorhanden sind, welche bei Anwesenheit von wenig Cl zur Sichtbarkeit der Linien erforderlich sind.

1) Siehe Band I, § 195—202.

2) J. J. Thomson, Proc. Roy. Soc. **58**. p. 244—257 (1895).

3) H. Morris-Airey, Ein Versuch zur Hypothese der electrolytischen Leitung in Geisslerröhren. Drudes Ann. 1. p. 466—467 (1900), auch Phil. Mag. (5) **49**. p. 307—309 (1900).

4) J. J. Thomson, On Mr. Morris-Airey's paper on electrolytic conduction in gases. Phil. Mag. (5) **49**. p. 404 (1900).

Es ist zur Genüge bekannt, dass die Zustände an der Anode und Kathode verschiedene sind; ich brauche nur daran zu erinnern, dass oft genug die eine Electrode glühend wird und sogar abschmilzt, während die andere kalt bleibt. Ob wirklich der Temperaturunterschied die Sichtbarkeit verschiedener Spectra an beiden Electroden bedingt, ob nicht vielmehr beides, Temperatur und Sichtbarkeit von den verschiedenen electrischen Verhältnissen an Kathode und Anode abhängen, bleibe hier unerörtert; wir wollen, um uns kurz auszudrücken, nur von der Temperatur sprechen. Wir können dann alle Versuchsergebnisse in einfacher Weise und ohne Widersprüche so erklären: das Cl braucht, um neben Wasserstoff sichtbar zu werden, bestimmte Temperatur; diese wird an der Anode eher erreicht, als an der Kathode. Wird der Strom umgekehrt, so tritt der erforderliche Zustand an der neuen Anode natürlich nicht momentan ein, das Gas muss sich je nachdem abkühlen oder erwärmen, bevor wieder das Cl stärker strahlt als H. In weiteren Röhren bleibt die Temperatur niedriger, als in engen, es ist daher ein anderer Procentgehalt an Cl nöthig, als in der sehr engen Röhre von Thomson, damit das Cl-Spectrum auftritt. Es ist übrigens auch nicht unmöglich, dass bei Thomsons sehr engem Rohre Cl aus dem Glase erzeugt worden ist, wie es Ångström[1]) beobachtete.

Auch Garbasso[2]) hat einige Beobachtungen veröffentlicht, welche ihm für electrolytische Leitung zu sprechen scheinen; so findet er, dass wenn man Entladungen zwischen zwei Electroden übergehen lässt, welche mit LiCl befeuchtet sind, an der Kathode Li sichtbar wird, an der Anode N; in Röhren mit HCl findet er anfangs an der Kathode nur H, an der Anode Cl, später nur H; in NH_3 an der Kathode H an der Anode anfangs nur N, später auch hier H. — Nach dem oben Besprochenen beweisen solche Versuche gar nichts. Noch weniger besagt folgender Versuch: wenn man Platinelectroden in einem Rohr mit Wasserstoff benutzt, so nehmen sie H auf; bringt man solche Electrode dann in ein Rohr, welches kein H enthält, so wird durch die Entladungen H aus dem Platin ausgetrieben[3]).

Bouty[4]) findet durch Messung der Capacität von Geisslerröhren, dass von einer Electrolyse des Gasinhaltes keine Rede sein könne.

Foeppl[5]) discutirt die verschiedenen Ansichten über Gasentladungen, und meint die einzig brauchbare sei die Convectionstheorie; dabei könne man an electrolytische Ionen denken, oder auch nicht.

1) A. J. Ångström, Ueber die Spectra der einfachen Gase. Pogg. Ann. **144**. p. 300—307 (1871), auch C. R. **73**. p. 369—375 (1870). Siehe auch B. Hasselberg, Ueber die Spectra der Cometen und ihre Beziehung zu denjenigen gewisser Kohleverbindungen. Mém. de St. Pétersb. (7) **28**. Nr. 2 (1880), und Wiedem. Ann. **15**. p. 45—49 (1882).

2) A. Garbasso, Quelques expériences sur la décharge électrique dans les gaz. Arch. sc. phys. et nat. (4) **11**. p. 282—293, 329—344 (1891).

3) Auch H. C. Baker findet electrolytische Trennung in Gasen: Influence of moisture on chemical change. J. chem. soc. **65**. p. 611—622 (1894).

4) E. Bouty, Les gaz raréfiés sont-ils des électrolytes? J. de phys. (3) **9**. p. 10—17 (1900).

5) A. Foeppl, Versuch einer mathematischen Theorie der Gasentladungen. Wied. Ann. **34**. p. 222—240 (1888).

Wenn man eine electrolytische Leitung in Gasen behauptet, so muss man den Beweis auf zwei Wegen zu erbringen suchen: entweder muss man die Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes zeigen, oder man muss Polarisation nachweisen. In einer kurzen Notiz sagt Pringsheim[1]), er habe in Gasen, die über 1000° erhitzt waren, Erscheinungen beobachtet, welche der Polarisation ähnlich sahen, und sogar Polarisationsströme erhalten. Die Versuche wurden mit Luft, CO_2, H gemacht. Die Angaben sind so kurz, dass man sich kein Urtheil über Fehlerquellen bilden kann, und ich kann nach ihnen jedenfalls die Electrolyse des Wasserstoffs nicht als bewiesen ansehen.

120. Die einzigen Versuche auf dem anderen Wege, — und diese allein lassen eine quantitative Prüfung zu, — sind von Wiedemann und Schmidt[2]) ausgeführt worden. Die Ströme einer Batterie von 1000 Accumulatoren gehen durch ein Silbervoltameter und durch ein Rohr mit HCl; von Zeit zu Zeit wird der Strom unterbrochen und die an den Electroden befindlichen Gase durch Hg gesaugt, neues Gas dem Strom ausgesetzt, u. s. w. Schliesslich wird die vom Hg aufgenommene Chlormenge mit dem ausgeschiedenen Silber verglichen, die einander äquivalent sein sollten; das ist aber nicht annähernd der Fall, es findet sich höchstens ein Drittel der zu erwartenden Chlormenge. — Bei anderen Versuchen werden Haloidverbindungen des Hg untersucht, die ausgeschiedenen Haloide von Silberdraht aufgenommen, aber ihre Menge ergiebt sich nur zu 0 bis 6% der geforderten. Also von einer Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes und daher von einer Electrolyse kann nicht die Rede sein.

Wiedemann[3]) hat als weiteren Beweis dafür die Möglichkeit der Verbindungsspectra in Geisslerschen Röhren angeführt. Wenn sich zeigt, dass die Haloidverbindungen des Quecksilbers ganz reine Spectra der Verbindungen geben, in denen bei passender Wahl von Druck und Stromstärke keine Quecksilberlinien sichtbar sind, so beweist das, dass das Gas leuchtet, ohne zu zerfallen. Es bliebe freilich noch der Ausweg, dass man sagt, nur ein Theil der Moleceln zerfalle, und die so gebildeten Ionen besorgen den Transport des Stromes; aber sie leuchten nicht, sondern regen nur die unzersetzten Moleceln zum Leuchten an, oder diese allein leuchten im Moment des Zerfallens. Aber auch das wird durch die Beobachtung von Wiedemann ausgeschlossen, dass Zusatz von ein wenig Quecksilber im Rohr sofort die Hg-Linien erscheinen lässt neben den Banden der Verbindung. Bei dem bekannten ausserordentlich leichten Auftreten dieser Linien wäre es auch ohne das höchst unwahrscheinlich, dass die Linien nicht sichtbar sein könnten, wenn überhaupt Quecksilber durch Electrolyse ausgeschieden wäre.

---

1) E. Pringsheim, Ueber die Leitung der Electricität durch heisse Gase. Berl. Ber. 1895, p. 331—334; Wiedem. Ann. **55**. p. 507—512 (1895).

2) E. Wiedemann und G. Schmidt, Ueber die electrolytische Leitung verdünnter Gase. Wiedem. Ann. **61**. p. 737—747 (1897).

3) E. Wiedemann und H. Ebert, Ueber electrische Entladungen in Gasen und Flammen. Wiedem. Ann. **35**. p. 209—264 (1888).

Ebenso beweisend sind die Versuche von Wiedemann und Schmidt[1]), bei welchen sie von organischen Dämpfen Verbindungsspectra erhalten, ohne dass die Banden der Kohle, des Kohlenoxyds oder des Cyans sichtbar werden.

In demselben Sinne scheinen mir die Versuche zu deuten zu sein, bei denen man das Spectrum einer Verbindung in destillirenden Gasen findet, während in demselben ruhenden Gase nur die Spectra der Componenten auftreten[2]). Das wird am einfachsten so erklärt, dass die Entladung in der That einen Zerfall der Moleceln hervorbringt; dazu ist aber eine gewisse Zeit nöthig; ersetzt man das Gas schnell genug durch neues, so leuchten auch die noch unzerfallenen Moleceln. Freilich kann man hier nicht so entschieden, wie in den vorigen Beispielen, Chemiluminescenz ausschliessen.

121. Ich will mit allen diesen Versuchen nur beweisen, dass das Leuchten der Gase nicht an Ionen und eine Electrolyse gebunden ist, nicht aber bestreiten, dass ein Zerfall der Moleceln eintreten kann, auch ein Zerfall in Ionen. Schon die ersten Versuche von Plücker in Geissler'schen Röhren ergaben ja den leichten Zerfall der Verbindungsmoleceln, und die Schwierigkeit, Verbindungsspectra zu erzeugen, beruht allein darauf. Dass auch Ionen auftreten, zeigen die Versuche von Hittorf, nach denen der grosse Widerstand der Gase verschwindet, wenn sie von einem Strom durchflossen werden.[3]) Aber schon Hittorf findet, dass ein hoch erhitztes Gas, welches leitet, nicht leuchtet. In neueren Arbeiten, in welchen Stark[4]) die Schichtung in Gasen zu erklären versucht, kommt er sogar dahin, die Ionen in einen gewissen Gegensatz zum Leuchten zu bringen: die dunkeln Stellen seien die, wo sich viele Ionen befinden. Es können also Ionen ohne Leuchten und Leuchten ohne Ionen (bei den Verbindungsspectren) vorhanden sein, die beiden Erscheinungsreihen bedingen sich nicht.

Andererseits muss hervorgehoben werden, dass die Erscheinungen des Zeeman-Phänomens ihre einfachste Erklärung durch die Annahme von Ionen oder Electronen gefunden haben; ob sie nur so erklärt werden können, ist eine andere Frage.

Ganz neue Ideen werden für die Entladungen in Gasen wohl entstehen durch die Ergebnisse der letzten Jahre über die Kathodenstrahlen. Wenn auch diese selbst mit der Entstehung von Spectren wenig zu thun haben, so wird man doch wohl annehmen müssen, dass dieselben Vorgänge, welche bei den niedrigsten Drucken in so auffallender Weise hervortreten, auch schon bei den höheren Drucken der Geissler'schen Röhren eine wichtige Rolle spielen.

---

1) E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Ueber Lichtemission organischer Substanzen im gasförmigen, flüssigen und festen Zustand. Wiedem. Ann. **56**. p. 18—26 (1895).

2) Siehe Band I, § 246.

3) E. Wiedemann und H. Ebert bestreiten allerdings auch diese Deutung der Versuche: Wiedem. Ann. **35**. p. 233 (1888).

4) J. Stark, Einfluss der Temperatur auf das electrische Leuchten eines verdünnten Gases. Physik. Zs. **1**. p. 358—360 (1900). Siehe auch Physik. Zs. **1**. p. 396—400, 439—442 (1900); Drudes Ann. **1**. p. 424—429 (1900); Drudes Ann. **3**. p. 243—246 (1900).

Die Thatsache, dass in den Kathodenstrahlen die negative Electricität von Theilchen transportirt wird, für welche das Verhältniss der Masse zur Electricität nur etwa den tausendsten Theil desselben Verhältnisses bei einem Wasserstoffion beträgt, ist von verschiedenen Forschern constatirt worden und trotz der quantitativen Differenzen wohl zweifellos. Noch viel wichtiger ist aber das Ergebniss von Thomson[1]), dass die Masse dieser Theilchen, der Corpuskeln, bei allen Gasen identisch sei. Die Deutung, dass wir hier zu Theilchen der Urmaterie gelangt seien, aus der sich alle Elemente zusammensetzen, ist freilich ganz unsicher; es scheint vielfach die Annahme Fuss zu fassen, dass die Trägheit der Theilchen, auf deren Beobachtung die Bestimmung der Masse beruht, nur eine scheinbare sei, hervorgebracht durch electro-dynamische Wirkungen.

Zum Schluss noch eine Bemerkung: wenn man sieht, dass in vielen Fällen, wo Gase leuchten, die Entstehung von Ionen nachgewiesen ist, sowohl in Flammen als in Bogen und Funken; wenn man weiter die neuere Auffassung, nach welcher Licht durch Bewegung von electrischen Ladungen hervorgerufen wird, bedenkt, so liegt die Vermuthung nahe, dass überhaupt nur Ionen zu leuchten vermögen. Da wir andererseits wissen, dass bei chemischen Processen Ionen entstehen oder entstehen können, so läge in einer solchen Annahme eine Begründung für die Pringsheimsche Behauptung, dass nur durch chemische Processe Spectra erzeugt werden, und zwar, so viel ich sehe, die einzige mögliche Begründung. Aber mir scheint diese Annahme durch die im Vorhergehenden besprochenen Beobachtungen ausgeschlossen.

122. Dass wir es bei den electrisch leuchtenden Gasen mit einer Luminescenzerscheinung zu thun haben, wird bewiesen durch die Temperaturmessungen von E. Wiedemann. Aber auch schon vorher schien das wahrscheinlich, und Wiedemann[2]) selbst bemerkt schon vorher, „dass der Uebergang der Electricität von Atom zu Atom, von Molecel zu Molecel oscillirende Bewegung ihrer Aetherhüllen hervorrufen kann, ohne doch, wie es nach der Gastheorie erforderlich wäre, in entsprechendem Maasse die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung aller Theilchen zu vergrössern.“

Da wir seit Faraday und Maxwell den Lichtäther als das Substrat sowohl für die electrischen als für die optischen Erscheinungen betrachten, und da der Zustand der dielectrischen Polarisation als ein Zustand der Spannung ebenfalls eine vertraute Vorstellung war, so lag es nahe, daran zu denken, dass die Spannungen und Entspannungen des Aethers bei den Entladungen durch Gase Erschütterungen des Aethers und damit Licht erzeugen könnten. Das schon sehr specialisirte Bild, welches sich E. Wiedemann von den Vorgängen macht, ist im ersten Bande p. 196 angeführt worden, und soll an dieser Stelle nicht wiederholt werden. Trowbridge und Richards[3]) machen sich

1) J. J. Thomson, Cathode rays, Phil. Mag. (5) **44.** p. 293—317 (1897).

2) E. Wiedemann, Untersuchungen über die Natur der Spectra. Wiedem. Ann. **5.** p. 500—524 (1878).

3) J. Trowbridge and Th. W. Richards, The temperature and ohmic resistance of gases during the oscillatory electric discharge. Amer. J. (4) **3.** p. 327—342 (1897).

ebenfalls eine detaillirte Vorstellung von den Vorgängen in Gasen, die von Entladungen durchsetzt werden; ich will mich mit einem Hinweis auf diese Arbeit begnügen. Auch zahlreiche andere Forscher haben in dieser und der folgenden Zeit von einer directen Lichterregung durch electrische Wirkung gesprochen. Ich will hier nur wieder einige Aeusserungen von Liveing und Dewar anführen. Sie sagen[1]), der Unterschied in dem Funkenspectrum von einer Lösung und von einem festen Körper sei nicht nur auf einen Unterschied der Temperatur zurückzuführen. „In fact we know so little about the mechanism, so to speak, of the changes of electric energy into heat, and of heat into radiation, that there is no good reason for assuming that the energy which takes the form of radiation in the electric discharge through a gas must first take the form of the motion of translation of the particles on which temperature depends. The gas may, for a short time, be intensely luminous at a very low temperature; and if the impulses which give rise to the vibratory movements of the particles be of different characters the characters of the vibrations also may differ within certain limits.“ An einer anderen Stelle[2]) sagen sie: „It is sometimes assumed, but without any sufficient reason, that the energy of the electric current is first converted into heat, and then in turn into radiation; but the electric energy may equally well be directly converted into the motion of radiation.“

123. Von anderen Bemerkungen möchte ich noch folgende anführen: Stoney[3]) sagt, die Verhältnisse in Geisslerröhren würden auch dadurch sehr complicirt, dass die Moleceln in einer Richtung grössere Geschwindigkeit hätten; das Gesetz, dass die innere Energie in einem bestimmten Verhältniss zur Wärmeenergie stehe, gelte sicher nicht; die Temperatur des Gases, ermittelt aus der benachbarter Körper, gebe uns geringe Auskunft über die vorliegenden Verhältnisse.

K. Ångström[4]) äussert sich in einer schönen Abhandlung ziemlich ausführlich über die Frage der Strahlung. Er sucht hier zum ersten Male die Strahlung von Geisslerröhren durch das Bolometer zu messen, und zwar sowohl die Gesammtstrahlung, als auch die sichtbare Strahlung allein, indem er eine Alaunplatte vor das Bolometer bringt. Es zeigt sich, dass die Strahlung sich in hohem Maasse ändert mit dem Druck des Gases, im allgemeinen so, dass bei

---

1) G. D. Liveing and J. Dewar, On the spectral lines of the metals developed by exploding gases. Phil. Mag. (5) **18**. p. 161—173 (1884).

2) G. D. Liveing and J. Dewar, On the influence of pressure on the spectra of flames. Proc. Roy. Soc. **49**. p. 217—225 (1891).

3) G. J. Stoney, Recent spectroscopie determinations. Nat. **46**. p. 513 (1892), auch Astron. & Astrophys. 11. p. 935 (1892).

4) K. Ångström, L'intensité de la radiation des gaz sous l'influence de la décharge électrique. Note préliminaire. Öfvers. K. Vetensk. Akad. Förh. 1891, Nr. 6. p. 373—379. Bolometrische Untersuchungen über die Stärke der Strahlung verdünnter Gase unter dem Einflusse der electrischen Entladung. Nova Acta Ups. 1892, 45 pp., auch verkürzt Wiedem. Ann. **48**. p. 493—530 (1893).

niedrigerem Druck die Strahlung kürzere Wellen enthält. Während bei Stickstoff von 2 mm Druck noch ein grosser Theil der Strahlung ultraroth ist, beträgt bei 0.1 mm die sichtbare Strahlung 95 % der ganzen. Ångström meint, man müsse daraus und aus den übrigen Ergebnissen den Schluss ziehen, dass man es mit irregulärer Strahlung zu thun habe. Aber es sei nicht entschieden, ob bei der Entladung alle Gastheilchen betheiligt seien, — dann würde schon die niedrige Temperatur die irreguläre Strahlung erweisen; oder ob bei Annahme einer convectiven oder electrolytischen Entladung sich nur einzelne Molecеln an der Fortführung der Electricität betheiligen; dann könne das Gas als ganzes relativ kühl bleiben, die activen Theilchen aber Bewegungen ausführen, welche sehr hoher Temperatur entsprechen. Er meint, am besten passe die Annahme, dass die Strahlung theils regulär, theils irregulär sei. Mit abnehmendem Druck nimmt die reguläre Strahlung immer mehr ab, während bei zunehmendem Druck sich die Dämpfungsverhältnisse im Gase ändern, und die anomale Strahlung leichter in normale umgewandelt wird, wobei sie reicher an ultrarother Strahlung wird. Ein grösserer Theil der zugeführten Energie wird zur Erwärmung benutzt, und für eine und dieselbe Stromarbeit nimmt die Gesammtstrahlung mit zunehmendem Drucke ab.

Zum Schluss sei auch eine Aeusserung von Lockyer[1]) gegeben, der im Ganzen immer den Einfluss der Temperatur sehr betont, wie mir scheint zu sehr. Er sagt, durch Zuführung von Wärmeenergie werde die freie Weglänge vergrössert und erst secundär würden Schwingungen erzeugt; durch electrische Energie aber werde die freie Weglänge nicht geändert, sondern direct Schwingungen erzeugt, so dass wir ohne Wärme dieselben Erscheinungen erhalten, wie bei Erwärmung. Er sei früher in Unterhaltungen mit Clifford zu dem Schlusse gelangt, dass zugeführte Energie bewirken könne: 1. Vergrösserung der freien Weglänge, 2. Rotationen der Theilchen, 3. Schwingungen derselben. Sie hätten danach gesprochen von „path-heat, spin-heat and wobble-heat“. Es scheine klar zu sein, dass Wärmeenergie Linienspectra nur auf die beiden ersten Arten erzeuge, bei Gasen und manchen Metallen überhaupt nicht: die electrische Energie aber wirke direct auf die dritte Weise. Bei verschiedenen Elementen seien verschiedene Wärmegrade zur Erzeugung der Spectra nöthig, bei Gasen aber wirke nur Electricität, und zwar nur solche von hoher Spannung, der Bogen sei unwirksam.

124. Ich will damit diese Reihe von Aeusserungen abschliessen. Es geht aus ihnen deutlich hervor, dass ziemlich alle Beobachter darin einig sind, in dem Leuchten der Gase noch mehr eine Luminescenz zu sehen, als im Bogen oder gar den Flammen. Wir wissen also in den seltensten Fällen für die ein characteristisches Spectrum gebenden Lichtquellen, ob und in wie weit ihre Strahlung eine reguläre ist, d. h. nur durch Wärme hervorgebracht ist. Noch weniger wissen wir, ob nicht noch andere Bedingungen zum Erscheinen einer

1) J. N. Lockyer, The present standpoint in spectrum analysis. Nat. **49**. p. 585—588 (1899).

Linie nöthig sind. Daraus ergiebt sich eine nur zu oft übersehene Consequenz: wir können keinen Zusammenhang zwischen dem Spectrum und der Temperatur des dasselbe erzeugenden Körpers annehmen, und alle Schlüsse, welche man aus dem Auftreten bestimmter Linien oder Banden auf die Temperatur gezogen hat, sind durchaus unsicher[1]). So hat schon Watts[2]) aus dem Erscheinen eines *grünen* Linienpaares beim Natrium die Temperatur zu schätzen gesucht, und namentlich Astronomen haben auf diesem Wege Aufschluss über die Temperatur der Himmelskörper zu erhalten gesucht.

Noch neuerdings hat Scheiner[3]) eine Magnesiumlinie in diesem Sinne verwenden wollen. Er sagt die Linie 4481 trete weder in der Flamme noch im Bogen auf, sondern nur im Funken, sie sei also an eine höhere Temperatur als die des Bogens gebunden. Schon diese experimentelle Angabe ist falsch, dass die Linie im *Bogen* nicht sichtbar sei. Liveing und Dewar[4]) finden im Gegentheil, dass 4481 im Bogen ebenso stark werde, wie im Funken, wenn man den Bogen zwischen Magnesiumstäben brennen lässt, während sie nicht sichtbar ist, wenn man nur Magnesiumstücke in den Kohlebogen legt. Das legt die Vermuthung nahe, dass ihr Auftreten mehr von der Dichte oder Reinheit des Dampfes abhänge, als von der Temperatur. Wie schon erwähnt (§ 118), findet Schenck, dass im Funkenspectrum 4481 verschwindet, wenn die Electroden glühend werden. Basquin[5]) erhält dieselbe Linie sehr kräftig, wenn er den Bogen in Wasserstoffatmosphäre erzeugt; die übrigen Erscheinungen würden aber eher für niedrigere Temperatur in diesem Falle sprechen, als für höhere, wenn es eben erlaubt wäre, ohne Weiteres immer nur von Temperatur zu sprechen, während offenbar noch eine ganze Anzahl uns nicht bekannter Umstände das *Auftreten* von bestimmten Linien bedingen.

Dagegen scheinen Schlüsse, die aus dem Auftreten von Banden- statt der Linienspectra gezogen worden sind[6]), im Allgemeinen mehr Berechtigung zu haben, obgleich auch wohl grösste Vorsicht nöthig ist.

125. Wir werden uns nun die Frage stellen müssen: wie kann man *reguläre* Strahlung von Luminescenz unterscheiden? Diese Frage ist bereits von Kirchhoff beantwortet, wenn er bei Beweis seines Satzes die irreguläre

---

1) Auch L. E. Jewell äussert sich in diesem Sinne. Astrophys. J. **11**. p. 234—240 (1900).

2) W. M. Watts, Note on the temperature and heating-powers of flames. Phil. Mag. (4) **39**. p. 337—337 (1870).

3) J. Scheiner, Berl. Ber. 1894, I. p. 257—258. Merkwürdiger Weise schliesst sich J. E. Keeler dieser Ansicht an. Astron. & Astrophys. **13**. p. 660—662 (1894). — Scheiner giebt in dieser Arbeit auch sehr bestimmt die Temperatur des Funkens mit Leydener Flasche zu 15000° C. im Maximum an. Es wäre sehr interessant zu erfahren, wie er sie bestimmt hat. Oder sollte nur die alte Schätzung von Dewar reproducirt sein, der 10000 bis 15000° annimmt im Jahre 1872, also zu einer Zeit, wo er auch für die Temperatur des Bogens 8000° annahm?

4) G. D. Liveing and J. Dewar, Investigations on the spectrum of magnesium. No. II. Proc. Roy. Soc. **44**. p. 241—252 (1888).

5) O. H. Basquin, The spectrum of hydrogen given by the metallic arc of tin, copper, silver, etc. Astrophys. J. **14**. p. 1—16 (1901), siehe p. 13.

6) Siehe z. B. A. Secchi, Sulla temperatura solare. Atti acc. Lincei **23**. p. 93—99 (1870).

Strahlung ausschliesst: der Kirchhoff'sche Satz gilt nicht. Später hat ganz besonders E. Wiedemann [1]) auf die Ungültigkeit des Kirchhoffschen Satzes als Kennzeichen für Luminescenz hingewiesen. Wenn aber Wiedemann dabei [2]) sagt, in solchen Fällen gelte der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie nicht mehr, dass Wärme nicht ohne Arbeitsleistung vom kälteren zum wärmeren Körper übergehen könne, so ist das ein zu Missverständnissen leicht Veranlassung gebender unglücklicher Ausspruch, welchen Wiedemann wahrscheinlich auch gar nicht so gemeint hat. Wir können allerdings, wenn wir z. B. einen phosphorescirenden Körper in eine gleich warme schwarze Hülle bringen, die Hülle erwärmen, und haben dann einen Uebergang vom kälteren zum wärmeren Körper. Aber die Arbeit wird dabei von den gleichzeitig vorgehenden Aenderungen im phosphorescirenden Körper geleistet, der Energie in irgend einer Form verliert, wenn uns auch der Mechanismus unbekannt ist [3]). Von einer Verletzung des Carnotschen Princips ist also keine Rede.

Die irreguläre Strahlung kann stärker oder schwächer sein, als die des schwarzen Körpers bei derselben Temperatur. Im zweiten Falle können wir daraus noch nichts ersehen, so lange wir nicht das Absorptionsvermögen kennen: im ersten Falle aber sind wir sicher, es mit Luminescenz zu thun zu haben, da nur bei unendlich dicker Schicht ein nicht schwarzer Körper so stark strahlen kann, wie der schwarze, aber niemals mehr.

In diesem Sinne hat Paschen [4]) gesucht zu zeigen, dass die Emission des Natriums in der Bunsenflamme eine Luminescenz sei. Er misst bolometrisch die Energie, welche in den D-Linien emittirt wird, und vergleicht sie mit der Energie, welche in dem gleich breiten Stück des Spectrums von glühendem Platin steckt. Erstere entspricht einem Ausschlag von 20 Scalentheilen, letztere 9.5, und daraus schloss Paschen, dass die Natriumstrahlung irregulär sei. Man kannte damals aber noch nicht die Temperatur der Bunsenflamme, schätzte sie auf 1450° bis 1500°, und so gab Paschen seinem Platin die Temperatur von 1470°; heute wissen wir, dass die Bunsenflamme nahe an 1800° erzeugt, und so glaube ich, dass Paschen selbst seinen Schluss nicht mehr aufrecht erhalten würde.

Wie ich nachträglich finde, ist auch schon längst experimentell der Beweis geliefert, dass Platin stärker strahlt, als der Natriumdampf von gleicher Temperatur: Um die Umkehrung der Natriumlinien zu zeigen, spannt Günther [5])

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. **34**. p. 446—463 (1888); Wied. Ann. **37**. p. 177—248 (1889).

2) E. Wiedemann, Wiedem. Ann. **37**. p. 181 (1889); Zum zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie. Wiedem. Ann. **38**. p. 485—487 (1889).

3) Siehe dazu: K. Wesendonck, Zur Thermodynamik des Leuchtens. Wiedem. Ann. **62**. p. 706—708 (1897); E. Wiedemann, Zur Thermodynamik der Luminescenz. Wiedem. Ann. **66**. p. 1180—1181 (1898).

4) F. Paschen, Notiz über die Gültigkeit des Kirchhoffschen Gesetzes von der Emission. Wiedem. Ann. **51**. p. 40—46 (1894).

5) C. Günther, Ueber ein einfaches Verfahren, die Umkehrung der farbigen Linien der Flammenspectra, insbesondere der Natriumlinien, subjectiv darzustellen. Wiedem. Ann. **2**. p. 477—478 (1877).

in der Bunsenflamme, in welche die Natriumperle gehalten wird, noch einen verticalen Platindraht aus. Er wird glühend und kann als spaltförmige Lichtquelle betrachtet werden. Sieht man die Flamme durch ein Prisma an, so sieht man die D-Linien umgekehrt, ein Beweis, dass Platin von den betreffenden Wellenlängen mehr emittirt. Also auch aus der Intensität der Strahlung kann man nicht auf Luminescenz in Flammen schliessen.

Dagegen sind alle Lichterscheinungen unter 500° C., namentlich also die Erscheinungen der Fluorescenz und Phosphorescenz, leicht als irreguläre Strahlung zu erkennen.

126. Als ein zweites Kennzeichen irregulärer Strahlung können wir die Erscheinung betrachten, dass bei gleichbleibender Temperatur die Emission sich ändert, namentlich abnimmt, wie es etwa bei phosphorescirenden Körpern der Fall ist. Wiedemann und Schmidt[1]) haben in einer Reihe von Arbeiten aus solchem Verhalten auch Schlüsse auf die Art der Luminescenz zu ziehen gesucht. Namentlich bemerken sie, dass wenn das Licht sehr langsam abklingt, oder wenn es sich abhängig von der Dauer der erregenden Einwirkung erweist, wahrscheinlich Chemiluminescenz vorliegt. Ich will darauf nicht näher eingehen.

127. Da bei der irregulären Strahlung das Kirchhoffsche Gesetz quantitativ nicht gelten kann, werden wir nicht erwarten dürfen, es auch nur qualitativ bestätigt zu sehen, d. h. die Emissionslinien auch in Umkehrung zu finden. Wenn das doch in zahllosen Fällen eintritt, sowohl bei Flammen, als im Bogen, in einzelnen Fällen sogar bei electrisch glühenden Gasen, so ist damit natürlich noch nicht bewiesen, dass das Kirchhoffsche Gesetz auch quantitativ gelte. Trotzdem bin ich der Ansicht, dass es in vielen Fällen auch quantitativ gilt, und ich schliesse das aus der Thatsache, dass gewöhnlich im hellen und umgekehrten Spectrum sich die Intensitätsverhältnisse aller Linien nahe entsprechen. Das zeigt ja auch schon der Vergleich etwa der Bogenspectra mit dem Sonnenspectrum. Und das ist mit ein Grund, der mich in manchen Fällen an reguläre Emission glauben lässt, wo von andern irreguläre angenommen wird. Man pflegt sich in solchen Fällen, um die Umkehrung zu erklären, mit der Aeusserung zu helfen, dass hier die Absorption sich aus dem Princip der Resonanz ergebe. Ich werde mich darüber bei Besprechung der Absorptionserscheinungen weiter auszulassen haben.

Schon Hittorf[2]) bemerkt: dass die leuchtenden Gase nicht durch Wärme emittiren, sei ersichtlich aus der Thatsache, dass sie nicht absorbiren. Das schloss er aus einem Versuch mit einem 3 cm langen Röhrchen, welches mit Wasserstoff gefüllt und von continuirlichen(?) Strömen durchflossen war, aber in Absorption nicht die Wasserstofflinien zeigte.

1) E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Ueber Luminescenz. Wiedem. Ann. **54**. p. 604—625 (1895). Ueber Lichtemission organischer Substanzen im gasförmigen, flüssigen und festen Zustand. Wiedem. Ann. **56**. p. 18—26 (1895). Ueber Luminescenz von festen Körpern und festen Lösungen. Wiedem. Ann. **56**. p. 201—254 (1895).

2) W. Hittorf, Wiedem. Ann. **7**. p. 582 (1879).

Einen analogen Versuch macht Cantor[1]): Die Strahlen einer electrischen Lampe werden zur Hälfte in den unteren Spalt eines Spectralphotometers geleitet, während die zweite Hälfte durch eine verdünnte Gasschicht von 1 m Länge hindurchgehen muss, bevor sie auf die obere Spalthälfte fällt. Das Gas wird durch ein Inductorium erregt, und nun untersucht, ob man eine Umkehrung der Gaslinien erhält. Das ist nicht der Fall, und Cantor schliesst, leuchtende Gase absorbirten nicht die Strahlen, welche sie emittiren, das Kirchhoffsche Gesetz gelte für sie nicht. Aber der Versuch beweist gar nichts. Erstlich nämlich muss, damit Umkehrung eintrete, der absorbirende Körper niedrigere Temperatur haben, als der emittirende, sonst können die Linien in Emission übrig bleiben oder auch weder hell noch dunkel sichtbar sein. Ueber die Temperatur im Geisslerrohr wissen wir aber nichts. Zweitens sagt schon Kirchhoff[2]): „das Spectrum intermittirender electrischer Funken kann durch Sonnenlicht, welches man durch sie hindurchleitet, nicht umgekehrt werden, weil die Dauer jedes Funkens sehr klein ist gegen die Zeit zwischen zwei auf einander folgenden Funken." In demselben Sinne betont Hittorf[3].) dass er bei seinem Versuch continuirliche Ströme angewandt habe. (Ob das wirklich der Fall war, ist freilich zweifelhaft.) Auch Pringsheim[4]) führt diesen Grund gegen Cantor an. — Ebenso wirkt die Unreinheit des Spectrums, welche andere hell bleibende Wellenlängen an die Stelle der dunkeln Linien fallen lässt und ihre Dunkelheit vermindert.

Dass aber die Linien in Geisslerröhren sich unter Umständen umkehren lassen, also das Gas gleichzeitig emittirt und absorbirt, ist durch oft beobachtete Selbstumkehr einzelner Linien festgestellt. So haben es für Wasserstofflinien Liveing und Dewar[5]), Hasselberg[6]), Schumann[7]), Fievez[8]) beobachtet, für die D-Linien kann man die Erscheinung leicht sehen[9]), für die starke He-Linie haben Runge und Paschen[10]) die Erscheinung gefunden. Bei der Selbstumkehr ist natürlich das Intermittiren der Entladung kein Hinderungsgrund, und das giebt einen Fingerzeig, in welcher Richtung der Cantorsche Versuch abzuändern wäre.

128. Noch eine Arbeit will ich an dieser Stelle erwähnen: Stas[11]) hat in ausserordentlich mühsamen Arbeiten die Spectra einiger Elemente untersucht.

1) M. Cantor, Versuch über die Absorption des Lichtes in electrisch leuchtenden Gasen. Drudes Ann. **1**. p. 462—465 (1900).

2) G. Kirchhoff, Abh. Berl. Akad. 1861, p. 77.

3) W. Hittorf, Wiedem. Ann. **19**. p. 75 (1883).

4) E. Pringsheim, Bemerkungen zu einem Versuch des Hrn. M. Cantor, Drudes Ann. **2**. p. 199—200 (1900).

5) G. D. Liveing and E. Dewar, Proc. Roy. Soc. **35**. p. 74 (1883).

6) Hasselberg, Mém. St. Pétérsb. (7) **28**. Nr. 2, p. 74 (1880).

7) V. Schumann, Astron. & Astrophys. **12**. p. 159—166 (1893).

8) Ch. Fievez, Bull. de Belgique (3) **1**. p. 324—332 (1881).

9) Siehe z. B. A. Wüllner, Pogg. Ann. **135**. p. 174—176 (1868).

10) C. Runge und F. Paschen, Astrophys. J. **3**. p. 12 (1896).

11) J. S. Stas, Oeuvres complètes, Tome **3**. p. 202—452. Bruxelles bei Maquardt 1894.

Sein Ziel war, die verwandten Substanzen auf chemischem Wege so rein herzustellen, dass sie auch spectroscopisch rein erschienen, — eine ebenso schwierige, wie zwecklose Arbeit, — um dann mit diesen Präparaten Versuche über Veränderlichkeit der Spectra auszuführen, die ihre Spitze gegen Lockyer's Dissociationstheorie kehren. Die Schlüsse, welche Stas [1]) zieht, sind aber ganz verfehlt. Er meint, das Flammenspectrum sei vollkommen unveränderlich, das Spectrum des Bogens und des Funkens sei zwar ein anderes, aber ebenfalls unveränderlich, und man müsse daher zwischen dem durch Wärme erzeugten Flammenspectrum und dem electrischen Spectrum unterscheiden. Jeder einzelne Theil dieses Schlusses ist falsch: Flammen- Bogen- und Funkenspectra sind noch sehr veränderlich einerseits, sehr verwandt und unter gewissen Bedingungen identisch andererseits; die Unterschiede beruhen theils auf verschiedener Temperatur, theils auf verschiedener Dichte, endlich auf der verschiedenen Art der Anregung der Theilchen. Da das Sonnenspectrum am ähnlichsten dem des Bogens ist, behauptet Stas auch, das Licht der Sonne rühre von electrischen Entladungen in ihr her. Gegen diese Schlüsse wenden sich Huggins [2]) und Wilde [3]), letzterer bietet 3000 Mark demjenigen, der ihm Thallium bringt, welches nach Stas' Behauptung nur die grünen Linien zeigt.

ZWEITER ABSCHNITT.

Die Entstehung der Aetherschwingungen.

129. In den vorigen Paragraphen sind die Ansichten besprochen worden über die Frage, auf Kosten welcher Energie in den verschiedenen Fällen das Licht entsteht, ohne dass wir irgendwie auf den Mechanismus eingegangen wären, durch welchen die zugeführte Energie in Licht verwandelt wird. Dass man auch in diese Vorgänge einen Einblick zu gewinnen gesucht hat, versteht sich von selbst, ebenso aber auch, dass wir uns hier noch mehr auf dem Boden mehr oder weniger plausibler Hypothesen bewegen, die um so bedenklicher werden, je detaillirter die gemachten Annahmen sind.

Im Ganzen können wir drei Stufen in der Entwicklung der Anschauungen unterscheiden: In der ältesten Zeit nahm man eine wechselseitige Einwirkung zwischen den Bewegungen der Moleceln oder ihrer Atome und des Lichtäthers, in welchen sie eingebettet sind, an. Das ist offenbar die einfachste Annahme, die ihr völliges Analogon in akustischen Erscheinungen findet: wenn ein fester Körper schwingt, so theilt er etwas von seiner Energie der umgebenden Luft mit, und es entstehen nach allen Seiten sich ausbreitende Schallwellen; wenn umgekehrt dieselben Wellen in der Luft vorhanden sind und an den Körper gelangen, setzen sie ihn in Bewegung, es tritt Resonanz ein. Dieses Bild wird

1) J. S. Stas, De la nature de la lumière solaire. Mém. Acad. Belg. **49.** (1891), 47 pp.
2) W. Huggins, Inaugural address, Brit. Ass. 1891. Auch Nat. **44.** p 372—382 (1891).
3) H. Wilde, On the spectral and other properties of thallium in relation to the genesis of the elements. Chem. News **73.** p. 304—305 (1896).

noch heute häufig benutzt, es ist seinerzeit ziemlich ausgebildet worden, und besitzt wegen seiner Einfachheit und den bekannten Analogien beim Schall manche Vorzüge.

Die zweite Stufe geht von der Identität des Trägers der electrischen und Lichterscheinungen aus: jedes Molecel oder Atom wird mit einer gewissen Menge von Aether behaftet gedacht, der bei den Bewegungen der ponderablen Materie oder bei electrischen Vorgängen bewegt oder deformirt wird und nun in dem umgebenden Aether electromagnetische Lichtwellen hervorruft, wie andererseits solche Wellen im freien Aether auf den an den Atomen haftenden Aether einwirken und dadurch die fest damit verbundenen Atome in Bewegung versetzen. Diese Anschauung ist von der vorigen nur wenig verschieden; sie setzt nur zwischen den freien Aether und das ponderable Atom als Zwischenglied den nicht freien Aether. Die Anschauung ist wohl hauptsächlich hervorgerufen durch die nähere Erkenntniss, dass das electrische Leuchten der Gase eine Luminescenz sei.

Die dritte Stufe endlich, in deren Entwicklung wir noch begriffen sind, sucht kurz gesagt die Bedeutung der ponderablen Materie immer mehr zurück zu drängen. Nicht das Molecel oder das Atom bewegen sich, sondern in oder auf ihnen electrische Ladungen, die Atome werden Hertzsche Resonatoren, die je nach ihrer Construction den Ladungen bestimmte Schwingungen gestatten. Oder man denkt sich das emittirende Atom als positiv geladenen Körper, der von einer Anzahl negativer Electronen umgeben ist, wie die Sonne von den Planeten; oder endlich man beseitigt die Materie vollständig und ersetzt sie durch ein Aggregat von Electronen.

130. Schon Euler[1]) macht die Annahme, die kleinsten Theilchen der Körper könnten gemäss ihrer Natur ganz bestimmte Schwingungen leichter ausführen, als andere, und damit erklärt er die Oberflächenfarben als eine Resonanzerscheinung. Herschel[2]) fügt etwas Neues hinzu; er denkt sich ebenfalls die Körper aus kleinsten Theilchen, Atomhaufen, zusammengesetzt, die nach ihrer Natur und den zwischen ihnen wirkenden Kräften ganz bestimmter Schwingungen vornehmlich fähig sind; aber er meint, unter dem Einfluss äusserer Kräfte könnten sie auch ihnen nicht eigenthümliche, erzwungene Schwingungen ausführen. Stokes[3]) sagt, vielleicht als erster, es handle sich nicht um die Schwingungen der ganzen Moleceln, sondern um die ihrer Theile. Eigenthümlich bei Stokes ist die Anschauung, die Absorption beruhe auf einer Störung der natürlichen Molecularbewegungen. Er sagt: „Ich gebe die Idee, dass die Lichtabsorption von der Erzeugung molecularer Störungen herrühre, nicht als eine neue, obwohl möglicherweise bisher angenommen

1) L. Euler, Nova theoria lucis et colorum. Opuscula varii argumenti, Berolini bei Haude & Spener 1746, p. 169—244. Siehe diesen Band § 4.

2) J. F. W. Herschel, On the absorption of light by coloured media viewed in connexion with the undulatory theory. Phil. Mag. (3) **3** p. 401—412 (1833).

3) G. G. Stokes, On the change of refrangibility of light. Phil. Trans. 1852, II. p. 463—562.

sein mag, die Mittheilung der Aetherschwingungen an die Molecüle implicire nothwendig das Dasein isochroner Schwingungen unter den Moleceln."

Auch Ångström[1]) stellt sich auf den Boden der Annahme, dass die kleinsten Theilchen ganz bestimmter Schwingungen fähig seien und daher im Spectrum nur ganz bestimmte Linien erzeugen, dass sie auf ganz dieselben Schwingungen, wenn sie von aussen herankommen, resoniren und sie absorbiren. Er ist aber der erste, — und darin liegt ein grosses Verdienst, — der sich die Frage stellt, warum nun nicht alle Körper nur discontinuirliche Spectra geben. „Eine Frage von grossem Interesse, deren Beantwortung aber auf bedeutende Schwierigkeiten stösst, ist die: weshalb das Spectrum, welches man von den glühenden Theilchen im electrischen Funken erhält, nur gewisse Farben zeigt und nicht, wie es bei einem zum Glühen gebrachten Metallstück der Fall ist, alle Farben in einem zusammenhängenden Ganzen. Nicht ohne Zweifel, ob ich in dieser Sache das Rechte getroffen haben möge, wage ich folgende Erklärung: die Theorie der kleinen Bewegungen im Allgemeinen lehrt dass die Menge der Molecularbewegungen eines Körpers das dreifache der Anzahl der Molecüle innerhalb der Attractionssphäre ist, und daraus folgt, dass wenn dieser Molecüle unendlich viele sind, auch die Menge ihrer Bewegungen unendlich sein muss, dass mithin auch das Spectrum sich als ein zusammenhängendes Ganzes zeigen muss. Dies braucht indes nicht der Fall zu sein mit den Metalltheilchen, welche durch die Electricität fortgeschleudert werden. Diese Theilchen können in Grösse bedeutend unter der Attractionssphäre der Molecüle bleiben; dadurch wird die Anzahl der möglichen Oscillationen eingeschränkt, weshalb auch das Spectrum kein zusammenhängendes Ganzes bilden kann."

Im folgenden Jahrzehnt sind kaum Ansichten zu unserem Thema geäussert worden: Kirchhoff und Bunsen berühren die Frage nirgends, und auch Plücker und Hittorf sprechen mehr von dem Grund der mehrfachen Spectra, den sie in einer Veränderung der molecularen Structur sehen, als von der Entstehung der Spectra überhaupt.

131. Die erste ausführlichere Behandlung finde ich bei Clifton[2]). Er nimmt an, alle Körper bestehen aus getrennten Moleceln, die wieder aus Atomen zusammengesetzt sind; beide sind in dauernder Bewegung. In festen und flüssigen Körpern bleiben die Moleceln stets in der Wirkungssphäre benachbarter Moleceln, die bei festen Körpern stets dieselben sind, während sie bei Flüssigkeiten sich ändern. In Flüssigkeiten sollen auch Rotationen der Moleceln möglich sein, in festen Körpern nicht. Bei Gasen stehen die Moleceln unter gegenseitiger Einwirkung nur während der kurzen Zeiten der

1) A. J. Ångström, Optische Untersuchungen. K Svensk. Vet. Akad. Handl. 1853. Pogg. Ann. **94**. p. 141—165 (1855), Phil. Mag. (4) **9**. p. 327—342 (1855). Siehe auch Phil. Mag. (4) **24**. p. 1—11 (1862).

2) R. B. Clifton, An attempt to refer some phenomena attending the emission of light to mechanical principles. Manchester Soc. Proc. **5**. p. 24—28 (1866)*. Chem. News **12**. p. 286—287 (1865).

Zusammenstösse. Diese bringen Schwingungen der Moleceln und Atome hervor und damit Schwingungen des Lichtäthers, während die translatorische Bewegung der Moleceln nicht in Licht umgesetzt werden kann. Er gebraucht den Vergleich mit einer Glocke, die durch Bewegung keine Schallwellen erzeuge, sondern nur durch Schwingungen. Wenn die Temperatur wächst und damit die kinetische Energie der Molecularbewegung, so wachse auch die innere kinetische Energie, und es sei wahrscheinlich, dass beide einander proportional seien; dann müsse auch die Aetherenergie wachsen und gleichzeitig kämen kürzere Wellen hinzu. Drapers Gesetz deute darauf hin, dass für alle Körper das Verhältniss zwischen der translatorischen und der inneren Energie dasselbe sei. Da in festen und flüssigen Körpern die Moleceln sich unter fortwährend veränderlicher Einwirkung der benachbarten Moleceln befinden, so können auch die Atome nicht bestimmte Schwingungen ausführen, sondern letztere ändern sich fortwährend, so dass wir continuirliche Spectra erhalten. In Gasen dagegen finden die Schwingungen rein unter dem Einfluss der inneren Kräfte statt, haben daher ganz bestimmte Schwingungszahlen, wir haben Linienspectra. In unvollkommenen Gasen herrsche ein mittlerer Zustand, dem entsprechen Bandenspectra.

Nach diesen Anschauungen sind alle Veränderungen von Gasspectren auf geänderte Freiheit der Atombewegung zurückzuführen, und zwar durch äussere Einwirkung, nicht auf Veränderung des Molecels selbst. Auf die Frage, ob eine solche Annahme genügt, werde ich im nächsten Kapitel einzugehen haben. Soweit moleculare Aenderungen nicht in Betracht kommen, sind aber die Anschauungen Cliftons für die nächste Zeit typisch geblieben.

132. Stoney[1]) unterscheidet von Neuem zwischen der Bewegung der Moleceln als Ganzes und der Bewegung der Atome in ihnen. Er sagt, nur letztere könne Linienspectra hervorbringen, erstere nicht. Die Atombewegung gehe frei vor sich nur während der Bewegung der Moleceln in der freien Weglänge: während der Zusammenstösse aber ist die Atombewegung nicht frei, es treten Störungen ein, welche sich in der Verbreiterung der Linien zeigten. Die Wirkung der Stösse sei aber gering, da zwischen je zwei Stössen viele Tausende von Schwingungen stattfinden. Die Bandenspectra würden dadurch hervorgebracht, dass in dem Molecel Kräfte wirken, welche einen regelmässigen Wechsel der Bewegung der Atome bedingen. — In den folgenden Jahren modificirt Stoney[2]) diese Erklärung etwas; er sagt jetzt, wenn die Bewegung im Molecel periodisch sei, so müsse sie sich nach dem Fourierschen Satz in Sinusschwingungen zerlegen lassen. Das Prisma führe wahrscheinlich eine solche Zerlegung aus, daher erzeuge jedes Molecel eine harmonische Reihe

1) G. J. Stoney, The internal motions of gases compared with the motions of waves of light. Phil. Mag. (4) **36**. p. 132—141 (1868).

2) G. J. Stoney, On the cause of the interrupted spectra of gases. Rep. Brit. Ass. 1870, Not. & Abstr., p. 41—43; Proc. Irish Acad. **1**. p. 107—112 (1871), auch Phil. Mag. (4) **41**. p. 291—296 (1871).

von Linien. Sind alle die Obertöne vorhanden, so haben wir ein Bandenspectrum, wenn nur einzelne da sind und wenn verschiedene Molecel wirken, so entsteht das regellose Linienspectrum. In einer dritten Arbeit[1]) wiederholt er diese Anschauungen und sagt: „All these phenomena may safely be attributed to periodic motions in the molecules of the gas, the dilatation of the lines being due to perturbations which effect the periodic times. After the periodic time has been disturbed (probably on the occasion of the collision between molecules) it seems to settle down gradually towards its normal amount, thus imparting breadth to the corresponding spectral line." Weiter wird hier die merkwürdige Vermuthung ausgesprochen, unregelmässige Bewegung der Molecüle sei ein Hauptgrund für die Durchsichtigkeit mancher Körper, da solche Moleceln nicht bestimmte Wellenlängen emittiren und absorbiren können.

133. Lecoq de Boisbaudran[2]) hat sich eine sehr ins Einzelne gehende Vorstellung von der Entstehung des spectralen Lichtes gebildet. Er steht auf dem entgegengesetzten Standpunkt, wie Stoney, da er meint, das Molecel als Ganzes erzeuge das Licht, wie durch die Existenz der Verbindungsspectra bewiesen werde. Während in festen Körpern die verschiedenen Moleceln auf einander einwirken, daher die Schwingungen nicht frei sind, und in Folge davon ein continuirliches Spectrum entsteht, erzeugen die Gase mit freien Moleceln discontinuirliche Spectra. Alle ihre Moleceln schwingen in gleicher Weise, die verschiedenen Linien eines Spectrums entstehen nach einander, indem jedes Molecel einen Kreis verschiedener Schwingungen durchläuft, nach deren Ablauf derselbe Kreislauf von Neuem beginnt. Von den möglichen Bewegungen eines Molecels ist die einfachste die Rotation um einen Schwerpunkt. Wäre es ein Rotationskörper, so könnte die Rotation keine bestimmte Wellenlänge erzeugen, wohl aber, wenn es Ungleichmässigkeiten, Hervorragungen besitzt. Die Abstände zwischen diesen bedingen die Wellenlängen des emittirten Lichtes. Die Zahl und relative Lage der Ungleichmässigkeiten bedingt ein erstes Spectrum, welches die characteristichen Linien des Molecels bildet. — Nun bewegt sich aber das Molecel, wahrscheinlich in langgestreckter Ellipse mit variabler Geschwindigkeit, die Wellenlängen hängen daher so zu sagen von der Länge des Tages des Molecels ab; die hellsten Linien entstehen im Perihelium. Die Rotation des Molecels kann in gleichem Sinne um die eigene Axe und um den Centralkörper stattfinden, oder in entgegengesetzten Richtungen; im ersten Fall werden die Schwingungen bei Entfernung vom Perihel schneller und schwächer, es entstehen Banden, die nach Violett abschattirt sind, im anderen Falle solche nach Roth. Das Centrum der Ellipse kann wieder eine Ellipse beschreiben, dadurch wiederholen sich die Banden

1) G. J. Stoney, On one cause of transparency. Rep. Brit. Ass. 1871, Not. & Abstr. p. 41—42.

2) Lecoq de Boisbaudran, Sur la constitution des spectres lumineux. C. R. **69**. p. 445—451, 606—615, 657—664, 694—700 (1869). Siehe auch C. R. **73**. p. 658—660 (1871).

und es entsteht ein sehr complicirtes Spectrum. Man könnte in demselben Sinne noch weiter gehen. — Es muss eine einfache Beziehung zwischen der Rotationsdauer des Molecels und der Umlaufszeit in der Ellipse bestehen, sonst würden sich continuirliche Spectra ergeben. Es müssen auch störende Kräfte vorhanden sein, durch welche eine Verbreiterung der Linien entsteht; werden die Störungen sehr gross, wie bei den festen Körpern, so erhalten wir continuirliche Spectra. Druckvermehrung verbreitert daher die Linien.

Diese ganze ungemein künstliche Hypothese wird von Lecoq aufgebaut, um Gesetzmässigkeiten in den Spectren zu erklären. Er modificirt sie später[1]) noch etwas, indem er sagt, die Ungleichmässigkeiten brauchten nicht Hervorragungen eines festen Körpers zu sein, sondern könnten auch ersetzt werden durch elliptische excentrische Bewegung der Atome im Molecel.

Ich glaube mit V. A. Julius[2]), dass es sich nicht lohnt, näher auf diese durch nichts begründeten und, wie mir scheint, unhaltbaren Hypothesen einzugehen.

134. In einer interessanten Abhandlung sucht Lippich[3]) wohl als Erster die Unschärfe der Linien durch die Bewegung der Molekeln und das Dopplersche Princip zu erklären, da es ihm unmöglich erscheint, dass gesteigerte Temperatur die Art der Atomschwingungen in der Weise ändern könne, dass grade benachbarte Schwingungen entstehen. Die hier gewonnenen Resultate werden an anderer Stelle zu erwähnen sein. Dann aber fügt er hinzu: „Uebrigens möge nicht vergessen werden, dass die erhaltenen Resultate strenge nur für ideale Gase gelten. Wenn aber namentlich bei zunehmendem Druck, dem das Gas unterworfen wird, oder bei Dämpfen, eine Abweichung von diesem ideellen Zustande vorhanden ist, d. h. wenn die Weglänge, während welcher ein Molecel in der Wirkungssphäre eines anderen verweilt, nicht mehr verschwindend klein ist gegen die mittlere Weglänge, werden nothwendig auch Veränderungen im Spectrum diesen Umstand anzeigen. In diesem Falle wäre zu erwägen, dass die Schwingungsdauern eines Atomcomplexes durch die gegenseitigen Wirkungen zweier Molecüle während eines nicht mehr verschwindend kleinen Wegtheiles geändert werden, und zwar augenscheinlich die grösseren Aenderungen auf einer kleineren Wegstrecke als die kleineren. Es werden also neue Schwingungsdauern auftreten, deren Intensität im Spectrum um so kleiner sich zeigen wird, je grösser ihre Abweichung von der Schwingungsdauer des Gasmolecüls im idealen Zustand ist. Hierdurch wird ein Spectralstreifen nach beiden Seiten hin ein verwaschenes Aussehen erhalten und der beleuchtete Theil mit zunehmendem Druck um so mehr sich ausdehnen, je

1) Lecoq de Boisbaudran, Sur la constitution des spectres lumineux. C. R. **70**, p. 144—146 (1870).

2) V. A. Julius, Over de lineaire spectra der elementen, en over de dubbellijnen in de spectra van Natrium, Magnesium en Aluminium. Natuurk. Verh. Akad. v. Wet. te Amsterd. **26**. (1888) auch Ann. éc. polyt. de Delft. **5**. p. 1—128 (1889).

3) F. Lippich, Ueber die Breite der Spectrallinien. Pogg. Ann. **139**. p. 465—479 (1870).

mehr das beobachtete Gas in seinem Verhalten vom Mariotte-Gay-Lussacschen Gesetze abweicht."

Die hier ausgeführte Zusammenstellung der Linienverbreiterung und der Abweichungen von den Gasgesetzen ist sehr geistreich und mag einen Kern von Berechtigung haben. Aber so einfach liegt die Sache doch nicht; das beweist schon der Umstand, dass dasjenige Gas, welches sich am normalsten verhält, der Wasserstoff, gleichzeitig dasjenige ist, welches sich unter Druck am stärksten von allen Gasen verbreitert, und zwar schon bei Drucken, wo bei anderen Gasen relativ keine Verbreiterung zu beobachten ist.

135. Lommel[1]) hat bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über Fluorescenz ebenfalls Ansichten über die Entstehung der Spectra entwickelt. Er unterscheidet intermoleculare Schwingungen und intramoleculare Schwingungen; erstere sind solche des ganzen Molecels, letztere die der Atome in Molecel, erstere hängen nur von der Temperatur und dem Aggregatzustand, letztere nur von der chemischen Natur des Körpers ab. Wenn ein fester Körper erwärmt wird, so werden die intermolecularen Schwingungen stärker, die Moleceln entfernen sich, und dabei wird „die Thätigkeit der Cohäsionskräfte so geändert, dass das Molecel (gleichsam jetzt stärker gespannt) dadurch fähig wird, neben den bereits vorhandenen auch kürzere Schwingungsperioden zu liefern". — Beim Weissglühen haben wir ein continuirliches Spectrum, und zwar vermöge seiner intermolecularen Schwingungen, daher für alle Körper identisch. Wenn auch intramoleculare Schwingungen vorhanden sein sollten, so sind doch die ihnen entsprechenden Linien unsichtbar auf dem hellen Hintergrunde. — „Erst wenn die intermoleculare Beziehung völlig gelöst ist, d. h. der Körper in den gasförmigen Zustand versetzt ist, können die intramolecularen Schwingungen für sich zur Geltung kommen als helle Spectrallinien. Wir sehen also, dass das continuirliche Spectrum eines glühenden festen oder flüssigen Körpers durch die intermolecularen, das Linienspectrum durch die intramolecularen Schwingungen erzeugt wird." Bei letzteren soll die elastische Kraft auch noch von der zweiten Potenz der Elongationen abhängen, daher Combinationstöne entstehen. „Das Molecel sammt seiner Aetherhülle leuchtet also nicht bloss in den seinen Atomen eigenthümlichen Lichtarten, sondern auch noch mit allen möglichen aus diesen combinirten Differenz- und Summationstönen." — Ferner nimmt hier Lommel an, ein Molecel absorbire nicht nur die Schwingungen, welche seinen eigenen entsprechen, sondern auch die, deren Schwingungszahl halb oder doppelt so gross ist.

Auch in diesen Hypothesen hat sich das Neue nicht bestätigen lassen, wir können mit ziemlicher Sicherheit z. B. sagen, dass Combinationstöne in den Spectren nicht vorhanden sind. Ich werde darauf an anderer Stelle zurückkommen müssen.

---

1) E. Lommel, Ueber Fluorescenz. Erlang. Sitzungsber. 1871, p. 39—60, auch Pogg. Ann. **143**. p. 26—51 (1871).

136. Die Anschauungen von Hoppe-Seyler[1]) sind relativ einfach und klar und unterscheiden sich kaum von denen Cliftons. Er nimmt an, durch die translatorische Bewegung der Moleceln wird bei den Zusammenstössen Bewegung der Atome hervorgerufen, Oscillationen oder Rotationen, deren Geschwindigkeit abhängt von ihrer Masse und den chemischen Kräften, mit welchen sie an einander gekettet sind. Diese Bewegungen werden von den Atomen dem Lichtäther mitgetheilt, und, wenn sie genügend kräftig sind, als Licht bestimmter Farbe vom Auge wahrgenommen. „Die Intensität der Lichtentwicklung ist abhängig von der Grösse der Excursionen der Atome, sie ist daher besonders gross beim Zerfall der chemischen Molecüle und Bildung neuer Körper.“ „Je grösser die Geschwindigkeit der Molecularbewegung ist, um so grösser wird auch die Intensität der Atombewegungen des Lichts. Die Geschwindigkeit der Oscillationen der Art ist in höherem Maasse abhängig von der Masse der Atome, als von der chemischen Affinität, durch welche sie im Molecüle gefesselt sind, vorausgesetzt, dass die Gruppirung der Atome nahezu die gleiche ist.“ „So wie die Bewegung der Molecüle die der Atome veranlasst und verändert, können auch umgekehrt die Atome, wenn sie von Lichtwellen, die in der Wellenlänge ihren Schwingungen entsprechen, in ausgiebige Schwingungen versetzt sind, Mitbewegung der Atomgruppen und der ganzen Molecüle hervorbringen — Lichtabsorption“. „Je dichter die Zusammenlagerung der Molecüle und je lebhafter die Bewegung der Atome, um so grösser die Störungen, welche die Atome bei ihren Bewegungen erfahren — Ausstrahlung aller Lichtarten durch erhitzte feste Körper.“

Der Vollständigkeit halber muss ich aus den folgenden Jahren zwei Arbeiten erwähnen, denen wissenschaftlicher Werth wohl nicht zuzuschreiben ist: Handl[2]) denkt sich die Moleceln von verschieden dichten Aetherhüllen umgeben, die verschiedene Elasticität besitzen. Bei den weit entfernten Moleceln der Gase haben alle gleiche Hüllen, bei den festen und flüssigen Körpern wegen der grossen Nähe nicht; daher geben erstere nur bestimmte Wellenlängen, letztere alle. Noch weniger besagen Ideen von Puschl.[3]) Endlich sei hier Häussler[4]) angeschlossen, der sich die Atome als eckige Körper denken will, die um feste Axen rotiren und dadurch Aetherwellen erzeugen. Temperatursteigerung bewirke schnellere Rotation, daher kürzere Wellen.

Lecoq[5]) bemerkt 1873, dass die durch verschiedene Arten der electrischen Entladung erzeugten Spectren nicht nur wegen der Temperatur-

1) F. Hoppe-Seyler, Ueber die Lichterzeugung durch Bewegung der Atome. Pogg. Ann. **147**. p. 101—105 (1872).

2) A. Handl, Notiz über die absolute Intensität und Absorption des Lichts. Wien. Ber. **65**, II. p. 129—132 (1872).

3) C. Puschl, Ueber den Zusammenhang zwischen Absorption und Brechung des Lichts. Wien. Ber. **67**, II. p. 8—13 (1873).

4) A. Häussler, Die Rotationsbewegung der Atome als Ursache der Emission von Licht- und Wärmewellen. Rep. f. phys. Tech. **24**. p. 782—794 (1888).

5) Lecoq de Boisbaudran, Action du condensateur sur les courants d'induction. C. R. **77**. p. 937—940 (1873).

unterschiede verschieden seien, sondern dass man eine verschiedene Einwirkung der Electricität annehmen müsse. — Dann spricht er besonders von der Entstehung der continuirlichen Spectren bei Gasen. Dieselben könnten auf zwei Weisen erzeugt werden, nämlich entweder durch Steigerung der Temperatur, wodurch einzelne Linien verstärkt und unscharf gemacht würden; das beruhe auf Störungen der Molecularbewegungen, wenn die Kräfte zu gross werden; oder aber die Linien könnten auch verbreitert und somit continuirliche Spectra erzeugt werden durch Unfreiheit der Moleceln, also durch vermehrte Dichte. Die Verwandlung des Banden- in das Linienspectrum sei eine Folge gesteigerter Temperatur.

137. In dieser Zeit etwa beginnen die umfangreichen spectroscopischen Untersuchungen von Lockyer, die wir an anderer Stelle ausführlich zu besprechen haben werden. Sie enthalten zerstreut zahlreiche Bemerkungen, die zeigen, dass Lockyer[1]) im Wesentlichen auf dem Boden der Anschauungen von Clifton und Stoney steht, also die Lichterzeugung den Bewegungen der Atome, nicht denen der Moleceln als ganzes zuschreibt. Neu ist bei ihm, dass er zwischen chemischen und physicalischen Atomen unterscheidet; er ist, wie mir scheint, mit vollem Recht der Ansicht, dass, wenn der Chemiker im Allgemeinen das Molecel aus zwei Atomen zusammengesetzt betrachtet, in manchen Fällen nur aus einem bestehend denkt, wir physicalisch eine viel weiter gehende Theilbarkeit annehmen müssen. Das kann man sich entweder so denken, dass die physicalischen kleinsten Theilchen noch Complexe von vielen Moleceln sind, — dann könnte der Begriff des Atoms unverändert bleiben, — oder man nimmt an, das chemische Atom sei noch aus vielen Theilen zusammengesetzt. Lockyer führt die Veränderlichkeit der Spectra auf Veränderungen des molecularen Baues zurück.

Helmholtz[2]) äussert 1878 die Vermuthung, der Unterschied der Banden- und Linienspectra beruhe darauf, dass erstere vom Molecel, letztere von den Atomen erzeugt würden.

Stoney[3]) geht wieder näher auf die verschiedenen Bewegungen des Lichtäthers ein: er sagt, jede periodische Störung des Aethers lasse sich nach Fourier in harmonische Sinusschwingungen zerlegen. Dann fährt er fort: „The non-periodic disturbances which traverse a medium are of two kinds, — those which like the clang of a bell, may be represented by a series consisting of sinusoid terms with distinct periodic times, though in this case not harmonically related; and those which can be decomposed into sinusoid elements only under the condition that the elementary undulations have periodic

1) Eine zusammenhängende Darstellung seiner Ansichten giebt Lockyer in: Atoms and molecules spectroscopically considered. Nat. **10**. p. 69—71, 89—90 (1874). Aus etwas späterer Zeit stammt die Darstellung: J. N. Lockyer, Studies in spectrum analysis. London bei Kegan Paul & Co.; Capitel 4 und 5.

2) In J. Moser, Die Spectren der chemischen Verbindungen. Pogg. Ann. **160**. p. 177—199 (1877).

3) G. J. Stoney, Rep. Brit. Ass. 1878, p. 37.

times which pass without hiatus into one another." Die letztere Art von Störungen erzeuge continuirliche Spectra, die erstere aber und die periodischen discontinuirliche.

138. Während ziemlich allgemein angenommen wurde, dass durch die translatorische Bewegung der Moleceln keine Lichtschwingungen hervorgerufen werden könnten, glaubt Stokes[1]) doch solche Möglichkeit annehmen zu sollen. Er sagt: „We have reason to believe that the mere motion of matter through the ether is insufficient to produce vibrations. There must be two portions of matter exerting forces on each other in order that the ether should be thrown into agitation. In ordinary line spectra we consider that the two portions of matter form part of the same molecule. Now it seems possible that also two portions of different molecules should in their rapid approach towards each other, or recession from each other, cause forces in the ether, which produce vibration. These latter vibrations we might expect not to take place in fixed periods, but to produce what we call a continuous spectrum. We may suppose that at the lowest temperature at which, for instance, oxygen is luminous, the vibrations in the ether are chiefly produced by this rapid relative motion of different molecules, while at higher temperatures the relative motions of different portions of one molecule might have the upper hand; the continuous spectrum in one case, and the line spectrum in the other, might thus be explained."

Diese Bemerkung von Stokes findet sich in einer schönen Arbeit von Schuster über das Spectrum des Sauerstoffs, in welcher Schuster auch die uns beschäftigende Frage berührt, allerdings mehr in dem Sinne, worauf die Unterschiede der Emission unter verschiedenen Bedingungen beruhen. Er präcisirt hier sehr gut die beiden hauptsächlich vertretenen Auschauungen als die Theorie der molecularen Störungen und als die Theorie der molecularen Structur. Während die erste Theorie alle Veränderungen des Spectrums eines Elementes durch äussere Einwirkungen erklären will, — und auf diesen Boden haben sich fast alle bisher genannten Forscher gestellt, — will die zweite die Aenderungen besonders durch Aenderungen im Molecel, also durch mehr oder weniger weit gehende Dissociation erklären. Schuster stellt sich in dieser Abhandlung auf die Seite der zweiten Theorie, welche vornehmlich durch Lockyer ausgebildet und vertreten worden ist. Die kleinen Veränderungen, wie Verbreiterung der Linien und Intensitätsänderungen, werden nach Schuster auf Rechnung der äusseren Beeinflussung zu schreiben sein, aber es scheint unmöglich, den Wechsel vom Bandenspectrum in das Linienspectrum ebenso erklären zu wollen.

Ich kann Schuster darin nur beistimmen, wenn er sagt: „If we observe the changes in a spectrum which gradually take place on heating or cooling a vapour, we find that the continuous spectrum is produced, not by a widening

1) In A. Schuster, On the spectra of metalloids. Spectrum of oxygen. Phil. Trans. **170**, I. p. 37—54 (1879), siehe p. 39.

of the bands, but by a direct replacement, which is sometimes sudden and sometimes gradual, and which leaves no doubt in the observer's mind that he has to deal with two vibrating systems, and not simply with a disturbed one."

Dasselbe gilt aber in noch höherem Maasse vom Uebergang des Banden- in das Linienspectrum.

139. Ich bin aber damit von dem eigentlichen Thema etwas abgeschweift; die Gründe der Veränderlichkeit der Spectra berühren uns hier nur indirect. Daher will ich auch die vortreffliche Zusammenstellung der darüber bis 1880 bekannten Thatsachen, welche Schuster[1]) giebt, nur erwähnen, obgleich natürlich dabei auch immer die Frage nach der Entstehung des Lichtes gestreift wird. Auch Lippich[2]) kommt darauf zurück; er sagt, wenn alle Moleceln n Schwingungen in der Secunde ausführten und keine gegenseitigen Kräfte ausübten, so müsste das Spectrum aus einer einzigen scharfen Linie bestehen. Aber das werde geändert „1) durch den fortwährenden Wechsel in der Form der Schwingungen, zu der ein im Innern des Gases befindliches Aethertheilchen durch die vorbeifliegenden Moleceln veranlasst wird. 2) Durch die Aenderung der Schwingungsdauer der Aetherbewegung in Folge der sehr bedeutenden Geschwindigkeit, mit welcher sich die leuchtenden Moleceln bewegen. 3) Durch die Störungen, welche die Elementarschwingung in Folge der Zusammenstösse oder während der Zeit erfährt, während welcher ein Molecel sich innerhalb der Wirkungssphäre eines anderen bewegt."

140. Inzwischen hat E. Wiedemann seine spectroscopischen Untersuchungen begonnen, und in der ersten schon mehrfach citirten Abhandlung[3]) sucht er zunächst die Entstehung der verschiedenen Spectra darzustellen. Er geht von den Anschauungen der kinetischen Gastheorie aus, und wiederholt im Wesentlichen die von seinen Vorgängern entwickelten und im Vorigen angeführten Ideen. Er nimmt also an, die Molecel und Atome können oscilliren und rotiren, die Bewegungen sind periodisch und erzeugen im umgebenden Aether periodische Schwingungen. Ist ein Gas sehr verdünnt und hoch erhitzt, so soll es aus einzelnen Atomen bestehen. Da für solche das Verhältniss der specifischen Wärmen nach der Theorie und dem bekannten Versuch von Kundt und Warburg gleich 1.67 ist, sollen bei ihnen keine Rotationen vorkommen, wir haben nur Oscillationen, denen die Lichtemission zuzuschreiben ist. So entsteht das Linienspectrum. Wird die Temperatur gesteigert, so werden die Zusammenstösse stärker, die Amplitüde wächst, und dadurch kommen zu den Grundschwingungen harmonische höhere Schwingungen hinzu; ausserdem können nach dem Dopplerschen Princip die Linien un-

---

1) A. Schuster, On our knowledge of spectrum analysis. Rep. Brit. Ass. 1880, p. 258—298.

2) F. Lippich, Untersuchungen über die Spectra gasförmiger Körper. Wien. Ber. **82.** II. p. 15—33 (1880). Wiedem. Ann. **12.** p. 380—398 (1881).

3) E. Wiedemann, Untersuchungen über die Natur der Spectra. Wiedem. Ann. **5.** p. 500—524 (1878).

scharf, verbreitert werden. Dasselbe tritt aber sehr viel leichter durch Vermehrung der Dichte ein, da dabei die Atome unter den Einfluss äusserer Kräfte gerathen.

Die Bandenspectra der Elemente und Verbindungen schreibt Wiedemann, wie Helmholtz, den Bewegungen in den ganzen Moleceln zu. Er meint, um Rotationen könne es sich nicht handeln, da die Unveränderlichkeit der Wellenlängen bedingen würde, dass sich der Durchmesser der Moleceln nach einem ganz bestimmten Gesetze mit der Temperatur ändere. Also kann es sich nur um Oscillationen handeln. — Bei flüssigen und festen Körpern endlich ist die Freiheit der Moleceln noch mehr herunter gesetzt, und es werden daher hier ganze Strahlengruppen emittirt oder absorbirt.

Die Arbeit enthält noch Betrachtungen über die Natur des ausgesandten Lichtes, auf die ich an anderer Stelle zurückkommen werde.

Nachdem dann Wiedemann in weiteren Arbeiten die directe Erregung durch Electricität ohne Temperatursteigerung nachgewiesen, gestaltet er seine Vorstellungen etwas um. Er denkt sich[1]) die Molecüle von Aetherhüllen umgeben. Wird den Electroden Electricität zugeführt, so tritt eine dielectrische Polarisation in der Weise ein, dass die Aetherhüllen der einzelnen Molecüle deformirt und während der Rotation der Molecüle in bestimmter Orientirung festgehalten werden. „Tritt eine Entladung ein, so pflanzt sich zunächst die dadurch hervorgerufene plötzliche Aenderung der dielectrischen Polarisation von der Electrode aus durch die Aetherhüllen der Gasmolecüle fort und setzt sie dadurch in Schwingungen. Daneben kann freilich auch ein Uebergang freier Electricität von der Electrode aus von Molecül zu Molecül stattfinden.“ Die Moleceln erhalten dabei unnormal grosse innere Energie, aber bei den Zusammenstössen gleicht sich das aus, indem die translatorische Energie wächst. — Die durch die electrischen Entladungen eingeleiteten Schwingungen können so stark werden, dass die Molecüle in ihre Atome zerfallen; die dabei verbrauchte Energie wird bei der Wiedervereinigung frei.

141. Wiedemann meint dies in einem speciellen Falle erreicht zu haben. Das Linienspectrum des Wasserstoffs schreibt er nach dem Früheren den einzelnen Atomen zu, das sogenannte zweite Spectrum des Wasserstoffs den unzerlegten Moleceln. Er misst nun im Calorimeter die abgegebenen Wärmemengen, wenn das Rohr das Linien- und wenn es das zweite Spectrum zeigt, und er meint, die Differenz stelle die bei der Wiedervereinigung der Atome frei gewordene, daher auch die zur Spaltung der Molecüle verbrauchte Wärme dar. Ich muss gestehen, dass mir diese Deutung sehr bedenklich erscheint: wir wissen so ausserordentlich wenig über die Vorgänge in einem leuchtenden Gase, dass wir gar nicht übersehen können, wozu verschiedene Wärmemengen gebraucht worden sind, und so möchte ich den Schluss von

1) E. Wiedemann, Ueber das thermische und optische Verhalten von Gasen unter dem Einflusse electrischer Entladungen. Wiedem. Ann. **10**. p. 202—257 (1880).

Wiedemann, trotzdem sich Hasselberg[1]), Schuster[2]) und Andere demselben anschliessen, doch nicht als bewiesen gelten lassen.

142. In einer wesentlich späteren mit Ebert gemeinsam ausgeführten Untersuchung will dann Wiedemann[3]) sehen, ob bei den Entladungen der Aether irgendwie verändert werde, findet aber nichts derart. Dann kommt er noch einmal[4]) zu einer Auseinandersetzung der Vorgänge, welche das Leuchten bedingen, indem er namentlich auf den Unterschied zwischen normalem Leuchten und Luminescenz eingeht. Nach der kinetischen Gastheorie sei ein ganz bestimmtes Verhältniss zwischen der translatorischen Energie der Moleceln und ihrer inneren Energie vorhanden. Werde es gestört, so stelle es sich sofort bei den Zusammenstössen wieder her, indem die zu kleine Energie auf Kosten der zu grossen wächst. Wenn die innere Energie zu gross ist, haben wir es mit Luminescenz zu thun[5]). Das Emissionsvermögen beruht darauf, wie leicht die bei den Zusammenstössen erzeugte intramoleculare Energie in Form von Lichtschwingungen wieder ausgegeben wird, also von der Reibung zwischen den schwingenden Körpertheilchen und dem umgebenden Lichtäther. Die Absorption hängt von derselben Grösse ab, sie müssen also einander proportional sein. „Die Anwendbarkeit des Kirchhoffschen Satzes setzt also eine gleichmässige Verwandelbarkeit der intramolecularen Energie in translatorische Energie und umgekehrt voraus, denn das Verhältniss von absorbirter und emittirter Energie kann alsdann nur noch Function der Temperatur sein. Für Luminescenzerscheinungen kann daher der Kirchhoffsche Satz nicht gelten, da sie eben solche sind, bei denen nicht eine leichte Verwandelbarkeit vorhanden ist."

Auf den weiteren Inhalt der umfangreichen Arbeit will ich nicht näher eingehen; es scheinen mir sowohl die experimentellen Bestimmungen als namentlich die aus ihnen gezogenen Schlüsse sehr bedenklich. Wiedemann will hier in absolutem Maasse die im Lichte steckende Energie und Aehnliches messen; er gelangt dabei unter anderem zum Resultate, dass nicht der Aether selbst der Träger der Lichtenergie sein könne, sondern die ponderable Materie denn um das nöthige Quantum von Energie zu geben, müsste die Amplitüde der Aethertheilchen 0.01 mm sein.

Ueber die Beziehung zwischen regulärer und irregulärer Strahlung äussert sich Ångström[6]) ganz in dem Sinne Wiedemanns. Ob wir das eine oder

---

1) B. Hasselberg, Untersuchungen über das zweite Spectrum des Wasserstoffs. Mém. ac. St. Pétersb. (7) **30.** (1882).

2) A. Schuster, Rep. Brit. Ass. 1880, p. 287.

3) E. Wiedemann und H. Ebert, Ueber electrische Entladungen. Wiedem. Ann. **36.** p. 643—655 (1889).

4) E. Wiedemann, Zur Mechanik des Leuchtens. Wiedem. Ann. **37.** p. 177—248 (1889), auch Phil. Mag. (5) **28.** p. 149—163, 248—267, 376—399 (1889).

5) Vergl. E. Wiedemann, Luminescenz und chemische Wirkung des Lichtes. Eder's Jahrbuch f. Photog. 1890.

6) K. Ångström, Bolometrische Untersuchungen über die Stärke der Strahlung ver-

andere haben, hänge davon ab, wie schnell translatorische und innere Energie sich ausgleichen, von dem Dämpfungsverhältniss des Gases. Darauf führt er es zurück, dass in sehr verdünnten Gasen, wo die Dämpfung klein ist, die irreguläre Strahlung überwiegt, mit zunehmender Gasdichte, schnellerem Ausgleich, aber zurücktritt.

143. Wie nicht anders zu erwarten, nehmen auch Liveing and Dewar bei ihren Arbeiten wiederholt Gelegenheit, die Hypothesen der Lichterregung zu berühren. So sagen sie[1]: „The theory of spectral lines most commonly received is that the motions of the luminiferous ether producing them is not directly due to any motion of translation of the molecules of the emitting substance, but to relative motions of the parts of the same molecule, or in other words, to vibrations occurring within the molecules; and that the mutual action of the molecules, while it may give rise to irregular vibrations of the ether, affects the regular vibrations producing the lines only in an indirect manner, by converting part of the motions of translation into internal vibrations. On this theory the spectral lines which any given substance can readily take up will in general be limited to a certain number of fundamental lines and a number of others harmonically related to them, though not necessarily simple harmonics of the fundamental lines. And variations of temperature, by altering the rapidity and the violence of the action of one molecule on another, will alter the intensities of the several vibrations, but not their periods, unless the violence should extend to the disintegration of the molecules, which would be equivalent to the formation of new molecules with new fundamental periods of vibration."

In einer viel späteren Arbeit[2]) sagen Liveing und Dewar bei Besprechung der Absorptionsbanden des Sauerstoffs, welche nach der Entdeckung von Janssen mit dem Quadrat des Druckes an Intensität zunehmen: „This may either be the formation of more complex molecules, as for example O_4, corresponding to the deviation from Boyle's law exhibited by oxygen gas, or it may be the constraint to which the molecules are subject during their encounters with one another." Weiterhin heisst es: „The absence of the absorptions due to oxygen from all compounds of oxygen seems to indicate either that chemical combination is not, as has been supposed by some chemists, a temporary relation in which the molecular groupings are continually breaking up, to be formed anew with ever-changing elementary atoms; or that the periods of dissociation are very small compared with the periods of association."

---

dünnter Gase unter dem Einflusse der electrischen Entladung. Nova acta Ups. 1892. Auch verkürzt: Wiedem. Ann. **48**. p. 493—530 (1893).

2) G. D. Liveing and J. Dewar, On the disappearance of some spectral lines and the variations of metallic spectra due to mixed vapours. Proc. Roy. Soc. **33**. p. 428—434 (1882).

3) G. D. Liveing and J. Dewar, Notes on the absorption-spectra of oxygen and some of its compounds. Proc. Roy. Soc. **46**. p. 222—230 (1889).

144. Ich will mit diesen Citaten die Besprechung der Vorstellungen beschliessen, die man sich auf Grund einer elastischen Theorie des Lichtäthers gebildet hat. Wie man sieht, sind die Vorstellungen mit wenigen Ausnahmen überall in gleicher Weise entwickelt worden, man schreibt die Linienspectra den Schwingungen der einzelnen Atome zu, welche erregt werden entweder durch die Zusammenstösse der Moleceln, wenn es sich um normale Strahlung handelt, oder durch Zerreissung der Moleceln bei chemischen Processen, oder durch Erschütterungen der Moleceln bei electrischer Beeinflussung. Da es sich nur um Störung der Atome handelt, wenn Licht entstehen soll, der Ursprung der Störung aber ganz gleichgültig ist, so muss nach meiner Meinung durch hohe Temperatur bei Gasen ganz ebenso Leuchten hervorgerufen werden, wie bei festen Körpern, und das ist ein Hauptgrund, welcher mich gegen die Pringsheimsche Behauptung sprechen lässt.

Die Art der Schwingungen hängt nur von der Natur des Atomes ab, so lange dieses frei ist; aber sie wird modificirt, sobald zwei Moleceln sich näher kommen, wodurch man die Verbreiterungen erklärt.

Die Bandenspectra dagegen müssen den Moleceln zugeschrieben werden, da sie von Verbindungen erzeugt werden, mit deren Zerfall sie verschwinden. Woher aber die eigenthümliche Structur der Banden kommt, die sich so sehr von der der Linienspectra unterscheidet, das hat diese Vorstellung nicht aufzuklären vermocht. Man muss überhaupt sagen, dass die aus ihr gewonnenen Resultate recht dürftig sind, dass sie nicht viel mehr geleistet hat, als einige Erscheinungen durch Vergleich mit anderen plausibel zu machen.

145. Inzwischen hatte die Electricität ihren Eroberungszug in alle möglichen anderen Gebieten begonnen, einerseits durch die immer mehr um sich greifende Vorstellung der Anwesenheit von Ionen, andererseits durch die Consequenzen der Maxwellschen Theorie und der Hertzschen Versuche. So machen sich denn die neuen Ideen auch auf unserem Gebiete immer mehr geltend, nachdem sie schon längere Zeit in anderen Theilen der Optik Eingang gefunden hatten. Man geht dabei zunächst von der Vorstellung aus, dass jedes Atom mit einer ganz bestimmten Ladung versehen ist, dem Electron, nach der Bezeichnung von Stoney[1]), der wohl zuerst seine Grösse aus den Erscheinungen der Electrolyse zu ermitteln versuchte. Diese Ladung denkt man sich etwa auf dem Atom liegend, mit ihm nicht ganz fest verbunden. Wenn nun das Molecel auf irgend eine der früher besprochenen Arten erschüttert wird, so vibrirt auch das Electron eines jeden Atoms, und diese Schwingungen müssen electromagnetische Wellen im umgebenden Lichtäther hervorrufen.

Der erste, welcher diese Vorstellung ausführlicher für unser Gebiet entwickelt hat, war wohl Stoney, in einer Arbeit[2]), welche an anderer Stelle

1) G. J. Stoney, Rep. Brit. Ass. 1874.

2) G. J. Stoney, On the cause of double lines and of equidistant satellites in the spectra of gases. Dublin Trans. (2) **4.** p. 563—608 (1891). Siehe auch Phil. Mag. (5) **38.** p. 418—420 (1894).

ausführlich zu besprechen sein wird. Er leitet hier Gesetzmässigkeiten in dem Bau der Spectra ab, wobei er sich der elastischen Theorie bedient, um dann zum Schlusse den Uebergang zur neuen Auffassung zu machen. Er zeigt, dass die electromagnetischen Wellen, bis auf eine Verschiebung der Phase identisch sind mit den nach der gewöhnlichen Annahme gefundenen. Dann fährt er fort: „Within the molecule itself the oscillation of the permanent charge probably causes electric displacement in other parts of the molecule; and it is possible that it is to reaction of these upon the oscillating charge that we are to attribute those perturbations of which the double lines in the spectrum give evidence. Beside the irremoveable electric charges which electrolysis has brought to light, and which establish the fact that some parts of the molecule behave as perfect non-conductors, there may presumably be temporary charges in such other parts of the molecule as conduct. This probably happens by direct electrification of the molecule when the luminous condition of the gas is produced by the passage of an electric current through it, and it would seem that it must also be brought about indirectly in cases of combustion, owing to the combinations and decompositions which then occur during which some of the permanent charges become disguised or cease to be disguised; in either case having the effect of charging the molecule with free electricity, positive or negative.

Now molecules whether electrified in these ways, or by the motions set up within the molecule developing electricity as in an influence machine, must be expected to discharge into one another when they collide, and hence will arise the kind of undulation in the aether which is exhibited in Hertz's experiments.“ Aber er meint, dass solche Entladungen nicht die Linien erzeugen; denn die Schwingungszahlen würden wohl viel grössere sein, und die Entladungen zu unregelmässige; „but the most conclusive evidence on this point is furnished by the reversal of the lines of incandescent gases when surrounded by their own vapour at a lower temperature. This phenomenon shows that the undulation created in the aether by one set of molecules is capable of effacing itself by transferring back the energy of its special oscillations to another set of the molecules that are more quiescent. This seems incompatible with the event beeing a Hertzian discharge between pairs of molecules, since this is not a process which would be reversed under the conditions supposed, while it does exactly agree with what would appear to be inevitable if the event is the movement of an electron in that orbit which is its natural swing.

To explain therefore the lines that present themselves in the spectra of incandescent gases, it is probable that we must fall back upon the motions communicated by the encounters to those non-conducting parts of the molecule in which are lodged the electrons, and upon periodic changes in the distribution of electricity in the conducting part of the molecule consequent upon the movements of these permanent charges. These will be synchronous,

and will jointly excite an electro-magnetic undulation in the aether with the periodic times that they have in common.

Stoney widerlegt schliesslich noch den möglichen Einwand, dass die Schwingungen zahlreicher Molecüle sich in ihrer äusseren Wirkung auf den Aether grade compensiren müssten; das werde verhindert durch die Einwirkung des Aethers auf die Moleceln, so dass jedes Molecel von seinen Nachbarn beeinflusst wird und dadurch eine gewisse Uebereinstimmung zwischen ihnen besteht. — Es sei hier gleich angeschlossen, dass namentlich Fitzgerald[1]) diesen Gedanken ausführlicher behandelt, dass der freie Aether die Moleceln mit einer Art fester Verbindung versieht.

146. Ich habe diese Arbeit so ausführlich reproducirt, weil sie die erste ist, welche diese Ideen entwickelt. Man ersieht aber daraus auch, dass im Grunde gegen früher nichts geändert ist. Wirklich fruchtbar hat sie sich nur bei der Erklärung des magnetischen Einflusses auf die Spectra gezeigt, und bei dessen Besprechung wird auch besser auf das nöthige Detail einzugehen sein. Hier will ich mich damit begnügen, die für uns besonders in Betracht kommenden Arbeiten noch kurz anzuführen.

Richarz[2]) hat in mehreren Arbeiten auf Grundlage der electrochemischen Theorien von Helmholtz die Wirkung der Ionen verfolgt. Er berechnet dabei auch die Grösse des Electron und findet:

$$129 \times 10^{-12}\, \mathrm{cm}^{\frac{3}{2}}\, \mathrm{g}^{\frac{1}{2}}\, \mathrm{sec}^{-1},$$

während Stoney 30×10^{-12} erhielt. Er betrachtet dann[3]) den Fall, das zwei Atome eines Molecels um einander rotiren, etwa wie ein Doppelstern; auf den umgebenden Aether wirkt das wie eine Hertzsche Schwingung, es entstehen also Lichtwellen, deren Schwingungszahl sich unter Annahmen über die Grösse der Masse und des Electrons berechnen lässt. Richarz findet für Wasserstoff die Schwingungszahl etwa 23×10^{-15} sec, was einer Wellenlänge von etwa $30\,\mu$ entsprechen würde.

Fitzgerald[4]) untersucht, ob es möglich sei, die Lichtschwingungen auf Hertzsche Schwingungen im Molecel zurückzuführen. Er findet indessen, dass man dabei zu Widersprüchen kommt: die Energie müsste sehr viel grösser sein, als wir sie im ausgestrahlten Lichte finden, und die Wellenlängen auch

1) G. F. Fitzgerald, On some considerations showing that Maxwell's theorem of the equal partition of energy among the degrees of freedom of atoms is not inconsistent with the various internal movements exhibited by the spectra of gases. Proc. Roy. Soc. **57**. p. 312—313 (1895).

2) F. Richarz, Ueber die electrolytische Leitung der Gase. Verh. d. naturhist. Ver. d. Rheinl. **47**. p. 113—115 (1890). Die electrischen Kräfte der Atome. ibid. **48**. p. 18—32 (1891). Zur kinetischen Theorie mehratomiger Gase. Verh. Physik. Ges. Berl. **10**. p. 73—79 (1891).

3) F. Richarz, Ueber die electrischen und magnetischen Kräfte der Atome. Münch. Sitzber. 1894; Wiedem. Ann. **52**. p. 385—416 (1894).

4) G. F. Fitzgerald, Electromagnetic radiation. Proc. Roy. Instit. 1890*. Rep. Brit. Ass. 1893. p. 689—690.

sehr viel grösser. — Ebert[1]) endlich will aus den Messungen von E. Wiedemann über die Energie in der Natriumflamme berechnen, wie gross die sich bewegende Electricitätsmenge sein müsse, wenn man annimmt, dass sie sich mit einer Amplitüde gleich dem Durchmesser des Atoms hin und her bewege. Er findet etwa $\frac{1}{5000}$ derjenigen Menge, welche bei der Electrolyse angenommen wird.

147. Das Jahr 1895 bringt eine ganze Reihe von Bemerkungen zu einer Frage, welche namentlich der elastischen Theorie sehr bedeutende Schwierigkeiten verursacht hat, aber auch jetzt nicht aufgeklärt ist. Diese Frage betrifft die Möglichkeit der sehr linienreichen Spectren, welche uns namentlich die Metalle zeigen; schon das Eisen wird mehr als 4000 Linien haben, aber es giebt noch lange nicht das linienreichste Spectrum. Wenn nun alle diese Linien von den Bewegungen in einem einzelnen Molecel hervorgerufen werden sollen, so müssen wir eine relativ sehr grosse innere Energie der Moleceln annehmen, und dadurch kommen wir zu einem Widerspruch gegen die kinetische Theorie der Gase, die lehrt, dass wir in dem Verhältniss der specifischen Wärmen ein Maass für das Verhältniss der inneren und der Gesammtenergie haben, und daher die erstere zu berechnen gestattet. Dazu ist noch das Maxwellsche Gesetz zu berücksichtigen, nach welchem die Energie unter alle Freiheitsgrade gleichmässig vertheilt sein soll. Besonders auffallend wird dieser Widerspruch für die sogenannten einatomigen Gase, wie Quecksilberdampf, für welche das Verhältniss der specifischen Wärmen $\frac{5}{3}$ wird, was bedeutet, dass gar keine innere Energie vorhanden ist. Und doch giebt uns Quecksilberdampf nicht nur ein linienreiches Linienspectrum, sondere auch ein Bandenspectrum und ein continuirliches Spectrum. Auf diese Schwierigkeit ist ausserordentlich häufig hingewiesen worden.[2])

Bryan[3]) meint nun, alle Schwierigkeiten verschwänden bei der electromagnetischen Theorie. Er sagt: „To my mind, the electromagnetic theory of light entirely relieves the kinetic theory from the burden which has been imposed on it by its opponents, since if (for example) we regard the molecules of a gas as perfectly conducting hard spheres, spheroids, or other bodies moving about in a dielectric „vacuum" (i. e. space devoid of ordinary matter).

1) M. H. Ebert, Le mécanisme de la luminosité au point de vue de la théorie électromagnétique de la lumière. Arch. sc. phys. et nat. (3) **25.** p. 489—503 (1891)) Wiedem. Ann. **49.** p. 651—671 (1893).

2) Ich will hier nur eine Arbeit nennen, die sich speciell mit dieser Frage beschäftigt: M. Brillouin, Sur le degré de complexité des molécules gazeures. C. R. **112.** p. 575—577 (1891). Es sei noch erwähnt, dass Liveing sagt, man müsse aus dem Verhalten des Quecksilberdampfes den Schluss ziehen, dass für ihn im Zustande, wo er strahlt, das Verhältniss eben nicht $\frac{5}{3}$ sei. Siehe: G. D. Liveing, On the flame spectrum of mercury and its bearing on the distribution of energy in gases. Cambr. Proc. **10**, 1. p. 38—40 (1898).

3) G. H. Bryan, Prof. Boltzmann and the kinetic theory of gases. Nat. **51.** p. 31 (1895).

we shall be able to account for the spectra by means of electromagnetic oscillations determined by surface-harmonics of different orders without interfering with the assumptions required for explaining the specific heats of gases.“ — Fitzgerald[1]) aber bemerkt dazu, dass bei einer solchen Annahme von vollständiger Unabhängigkeit der Bewegung der Moleceln, welche die Temperatur des Gases definiren, und der Ladungen auf ihnen, welche das emittirte Licht bedingen, kein Ausgleich der beiden Energien statt finden könnte, während wir doch wissen, dass ein Gas sich abkühlt, wenn es strahlt.

148. Schuster[2]) will erklären, wie trotz geringer innerer Energie, weniger Freiheitsgrade, zahlreiche Spectrallinien auftreten können. Jedes Atom hat eine bestimmte Ladung; wenn sie sich auf der Oberfläche verschieben kann, so wären nur zwei Grade der Freiheit vorhanden. Wenn ein Molecel eine homogene Strahlung aussenden kann, so bedeutet das, dass das Electron eine bestimmte Gleichgewichtslage hat; sind mehrere solche möglich, so sind auch mehrere Schwingungen vorhanden. Schuster denkt, dass die Schwingungen in den verschiedenen Gleichgewichtslagen nach einander auftreten. Während des Ueberganges aus einer Lage in die andere ist das Licht allerdings nicht homogen, aber wenn diese Zeit kurz ist, so macht das nichts aus. Die verschiedenen Lagen brauchen nicht alle gleich wahrscheinlich zu sein; dadurch können Intensitätsunterschiede zwischen den verschiedenen Linien erklärt werden, die also nicht nur auf verschiedener Amplitüde zu beruhen brauchen. Mit einer Zunahme der Stärke der Stösse wird die Dauer der gleichförmigen Bewegung um eine Ruhelage abnehmen, d. h. mit Zunahme der Dichte wird eine Verbreiterung der Spectrallinien eintreten. Wenn bei den Schwingungen die Kräfte nach verschiedenen Richtungen verschieden gross sind, so treten zwei Schwingungszahlen auf, d. h. wir erhalten Doppellinien. Schuster schliesst: „In the existence of the electron I firmly believe; and this necessarily implies a very restricted number of variables.“

Fitzgerald[3]) scheint diese Erklärung nicht genügend, denn schon die Existenz nur eines Freiheitsgrades vertrüge sich nicht mit einem Werth $\frac{5}{3}$ für das Verhältniss der specifischen Wärmen. Er stellt nun die schon früher erwähnten Betrachtungen über die Wirkung des freien Aethers anf die Ladungen an, wodurch dieselben gewissermaassen zusammengekuppelt werden mit ihren Nachbarn, und zwar ausserordentlich viele, da die Wellenlänge sehr gross gegen die Dimensionen der Moleceln ist. Denken wir uns etwa 10^6 in diesem Sinne zusammengekuppelt, so dass sie ihre Bewegung gegenseitig controlliren, so könnte ihre Bewegung durch drei Coordinaten ausgedrückt werden.

1) G. F. Fitzgerald, The kinetic theory of gases. Nat. **51**. p. 321—222 (1895).

2) A. Schuster, The kinetic theory of gases. Nat. **51**. p. 293 (1895).

3) G. F. Fitzgerald, On some considerations showing that Maxwell's theorem of the equal partition of energy among the degrees of freedom of atoms is not inconsistent with the various internal movements exhibited by the spectra of gases. Proc. Roy. Soc. **57**. p. 312—313 (1895).

Wenn die Atome nun z. B. Kugeln wären, so wären $3 \times 10^6 + 3$ Grade der Freiheit vorhanden. Wenn die totale Energie unter alle diese Grade gleichmässig vertheilt ist, so erhält jedes Atom nur seinen Theil der Bewegung der Electricität, und seine Energie der äusseren Bewegung wird nur vermindert um den (3×10^{-6})ten Theil wegen der Bewegung des Electrons. Diese Verminderung könnten wir aber natürlich nicht calorimetrisch messen, und es könnten auch 1000 Grade der Freiheit vorhanden sein, ohne dass wir es am Verhältniss der specifischen Wärme wahrnehmen.

Boltzmann[1]) dagegen will die Schwierigkeit umgehen, indem er die Anregung der Schwingungen in der translatorischen Bewegung sucht; er sagt: „I still think it possible that the source of energy of the electric vibrations caused by the impact of two gas molecules in the surrounding ether, may be in the progressive and rotatory energy of the molecules. If the electric states of two molecules differ in their motions of approach and separation the energy of progressive motion may be transformed into electric energy."

Es sei noch eine Abhandlung von Stoney[2]) aus demselben Jahre erwähnt, in der er mancherlei Betrachtungen über die Bewegungen in den Molecelnanstellt, und sie zu classificiren sucht.

149. Larmor[3]) sagt, das Molecel sei aufgebaut aus Electrons oder „intrinsic strain centres". „A system of electrons describing steady orbits round each other, after the manner of the bodies of a solar or stellar system, would represent a molecule; any disturbance of this steady motion would induce radiation across the aether, which would last until it had reduced the motion again to a state af steadiness. — The wave-lengths of luminous radiation are about 10^3 times the linear dimensions of the molecule."

Zu schon sehr specialisirten Bildern des Molecular- oder Atombaus gelangen zwei neueste Arbeiten. Jeans[4]) stellt sich vor, das Atom bestehe aus concentrischen Schichten abwechselnd positiver und negativer Electronen, wobei die äusserste Schicht wahrscheinlich negativ ist. Er findet, dass unter dieser Annahme das Spectrum aus Linienserien verschiedener Art bestehen müsse, die etwa so gebaut sind, wie die wirklich beobachteten, die vor allem sich einer Grenze nach kurzen Wellenlängen hin nähern. Jede Schale des Atoms giebt zwei solche Serien.

Derartige Betrachtungen sind interessant und werthvoll; es müssen schliesslich, um Fortschritte zu machen, aus specialisirten Vorstellungen die

---

1) L. Boltzmann, On certain questions of the theory of gases. Nat. **51**. p. 413—415 (1895).

2) G. J. Stoney, Note on the motions of and within the molecules; and on the insignificance of the ratio of the two specific heats in gases. Proc. Roy. Soc. **58**. p. 177—182 (1895). Of the kinetic theory of gas, regarded as illustrating nature. Phil. Mag. (5) **40**. p. 362—383 (1895).

3) J. Larmor, The influence of pressure on spectral lines. Rep. Brit. Ass. 1897, p. 555—556. Siehe auch Phil. Trans. **186**. p. 696—743 (1895).

4) J. H. Jeans, The mechanism of radiation. Phil. Mag. (6) **2**. p. 421—455 (1901).

Consequenzen gezogen und mit den experimentellen Resultaten verglichen werden. Dann wird sich allmählich ergeben, welche von den Hypothesen beizubehalten und welche zu verwerfen sind. Aber ich halte es für verfrüht, grade eine solche Hypothese hier ausführlich zu besprechen, und verweise daher auf die Originalarbeit.

Es ist bemerkenswerth, dass in einer gleichzeitigen Arbeit Voigt[1]) zu ganz derselben Vorstellung des Atombaus geführt wird. Er prüft sie nicht an den spectralen Consequenzen, sondern an denen, welche man für die Einwirkung mechanischer und thermischer Deformationen auf die optischen Eigenschaften der Körper ziehen kann. Dabei zeigt sich, soweit das spärliche experimentelle Material genügt, kein Widerspruch, und manche bekannte Thatsachen, z. B. die sogenannte Kundtsche Regel, ergeben sich ungezwungen.

Galitzin[2]) betrachtet das Molecel als Hertzschen Resonator und untersucht den Einfluss, den zwei benachbarte Moleceln auf die electrischen Schwingungen ausüben müssen. Er findet, dass jede Schwingung in zwei gespalten werden muss, und dass der Abstand der beiden so entstehenden Linien von dem Abstand der Moleceln abhängt. Da letzterer nun bei der Molecularbewegung variirt, so werden die Linien verbreitert. — Mebius[3]) dehnt die Betrachtung auf drei Moleceln aus, wodurch sich eine Verbreiterung namentlich nach längeren Wellen hin ergiebt. Beide nehmen an, dass der Widerstand des Molecels für electrische Schwingungen 0 sei, dass also in den Moleceln keine Joulesche Wärme entwickelt werde, sondern die Dämpfung der electrischen Schwingungen ausschliesslich durch Strahlung hervorgerufen werde. — Lagergren[4]) stellt Rechnungen und Beobachtungen über die Dämpfung der Hertzschen Resonatoren durch Joulesche Wärme und Strahlung an.

Einige Untersuchungen über die Gesetzmässigkeiten in Spectren sind auf dem Boden der besprochenen Anschauungen ausgeführt, sie sollen an anderer Stelle erwähnt werden.

Es wären dann noch vor allen Dingen die Anschauungen von Lorentz zu erwähnen, die zu einer Grundlage der Erklärung des Zeeman-Phänomens gedient haben. Aber es kann nicht meine Aufgabe sein, hier weiter in das Gebiet der Optik, Electricität oder kinetischen Gastheorie einzudringen. So habe ich mich damit begnügen müssen, diese Fragen mehr zu berühren, als sie zu behandeln. Ein Hauptgrund für diese Beschränkung liegt aber auch in dem Umstande, dass ein grosser Theil der hierhergehörenden Anschauungen

1) W. Voigt, Beiträge zur Electronentheorie des Lichtes. Drudes Ann. **6**. p. 459—505 (1901).

2) B. Galitzin, Zur Theorie der Verbreiterung der Spectrallinien. Wiedem. Ann. **56**. p. 78—99 (1895).

3) C. A. Mebius, Om B. Galitzins teori för spektralliniernas utbredning. Oefvers. K. Vet. Ak. Förh. 1898, Nr. 8, p. 485—495.

4) S. Lagergren, Ueber die Dämpfung electrischer Resonatoren. Bih. K. Sv. Vet.-Ak. Handl. **23**. I, p. 1—30 (1897).

augenblicklich so im Werden begriffen ist, dass es mir verfrüht erscheint, sie hier besprechen zu wollen.

150. Zum Schlusse dieses Abschnittes muss ich noch kurz auf die Natur des von den leuchtenden Körpern ausgesandten Lichtes eingehen, wobei ich mich aber auch darauf beschränke, die wesentlichsten Abhandlungen anzuführen. Fizeau und Foucault[1]) haben, als sie die ersten Versuche über Interferenzen bei hohen Gangunterschieden ausführten, die Vermuthung ausgesprochen, es sei solchen dadurch eine Grenze gesetzt, dass ein emittirendes Theilchen nur eine gewisse Zahl regelmässiger Schwingungen ausführe, dann aber plötzlich eine neue Reihe solcher beginne, die mit den früheren nicht cohärent sei. Diese Anschauung ist dann namentlich von E. Wiedemann[2]) aufgenommen worden und er hat verschiedene theoretische Folgerungen daraus zu ziehen gesucht, welche ich zum Theil in den vorigen Paragraphen als bedenklich bezeichnet habe. Auch Ebert baut vielfach auf dieser Annahme Schlüsse auf.

Schon Lippich[3]) protestirt gegen die Richtigkeit dieser Auffassung. Viel ausführlicher aber behandelt Gouy[4]) die Frage nach dem Wesen des Lichtes und zeigt, dass wir es mit einer grossen Summe regelloser Stösse zu thun haben, deren Resultate aber eben wegen der ausserordentlich grossen Zahl der Glieder sehr langsam veränderlich ist. Zu demselben Resultat gelangt Rayleigh[5]) in seiner Wellentheorie des Lichts; er sagt dort: „The narrowness of the bright line of light seen in the spectroscope, and the possibility of a large number of interference bands, depend upon the same conditions; the one is in truth as much an interference phenomenon as the other.“ Darauf weist später Rayleigh[6]) gegen Ebert hin, der wieder Unregelmässigkeiten in der Lichtbewegung angeführt hatte, und er sagt dann[7]) noch deutlicher: regelmässiges weisses Licht sei eine Phrase, sei — „what Clifford would have called nonsense“.

Zu ganz denselben Resultaten kommt dann Schuster[8]) in einer sehr

1) H. Fizeau et L. Foucault, Sur les phénomènes des interférences entre deux rayons de lumière dans le cas de grandes différence de marche. C. R. **21**. p. 1155—1158 (1845), Ann. chim. et phys. (3) **26**. p. 138—148 (1849).

2) E. Wiedemann, siehe z. B. On a means to determine the pressure at the surface of the sun and stars, and some spectroscopic remarks. Proc. Phys. Soc. **4**. p. 31—34 (1880), auch Phil. Mag. (5) **10**. p. 123—125 (1880). Oder: Zur Mechanik des Leuchtens. Wied. Ann. **37**. p. 177—248 (1889).

3) F. Lippich, Untersuchungen über die Spectra gasförmiger Körper. Wien. Ber. **82**. II, p. 15—33 (1880). auch Wiedem. Ann. **12**. p. 380—398 (1881).

4) A. Gouy, Sur le mouvement lumineux. J. de phys. (2) **5**. p. 354—362 (1886).

5) Lord Rayleigh, Wave theory of light. Encycl. Brit. 9th ed., Vol. **24**. p. 421—459, (1888), siehe p. 425.

6) Lord Rayleigh, On the limit to interference when light is radiated from moving molecules. Phil. Mag. (5) **27**. p. 298—304 (1889).

7) Lord Rayleigh, On the character of the complete radiation at a given temperature. Phil. Mag. (5) **27**. p. 460—469 (1889).

8) A. Schuster, On interference phenomena. Phil. Mag. (5) **37**. p. 509—545 (1894).

ausführlichen Arbeit. Trotzdem will Poincaré[1]) wieder aus den Versuchen von Fizeau und Foucault den Schluss ziehen, dass während so vieler Schwingungen, als man Interferenzen beobachten könne, die Schwingung eines Theilchens regelmässig sei. Gouy[2]) und Schuster[3]) weisen daher von neuem auf die Fehlerhaftigkeit der Schlüsse hin. Endlich wird Lord Rayleigh[4]) noch einmal auf diese Frage geführt, als Stokes und J. J. Thomson den Unterschied zwischen Röntgenstrahlen und Licht darin sehen wollen, dass erstere aus unregelmässigen Stössen bestehen, letzteres aus einer regelmässigen Bewegung. Rayleigh sagt, gerade ihre Annahme für Röntgenstrahlen passe auf das Licht. „A curve representative of white light, if it were drown upon paper, would show no sequencies of similar waves“.

DRITTER ABSCHNITT.

Einzelne Luminescenzerscheinungen.

151. Bei der Eintheilung der Leuchtphänomene hatte ich gesagt,[5]) dass zu den Glühphänomenen, welche ich im Gegensatz zur Fluorescenz und Phosphorescenz als nicht durch periodische Anregung hervorgebracht definirte, auch die Fälle zu rechnen seien, bei welchen Licht durch Reibung, Krystallisiren, langsame chemische Wirkung u. s. w. hervorgebracht wird. Alle diese Fälle sind practisch sehr unbedeutend, sie sind auch kaum näher untersucht worden; das Licht scheint immer Theile des continuirlichen Spectrums zu umfassen.

Ich will im Folgenden die Notizen, die ich über hierher gehörige Fälle gefunden habe, zusammenstellen.

a) Leuchten durch schwache chemische Wirkungen, Chemiluminescenz.

Dass der Phosphor im Dunkeln leuchtet, ist schon so lange bekannt, als er seinen Namen führt. Dass das Leuchten nur auf einer schwachen Verbrennung beruhe, dass es sich also nur bei Gegenwart von Sauerstoff zeigt, ist erst später[6]) gefunden. Linnemann[7]) sieht, dass frische Flächen von K und Na im Dunkeln kurze Zeit leuchten; das Licht von Na ist grünlich, das von K röthlich. Erwärmt man die Metalle auf 60—70°, so wird das Licht namentlich bei Na sehr hell. Er sagt, das Leuchten daure so lange, als Oxydation statt finde, und im folgenden Jahre spricht Petrie[8]) bestimmter

1) H. Poincaré, Sur le spectre cannelé. C. R. **120**. p. 757—762 (1895).
2) A. Gouy, Sur la régularité du mouvement lumineux. C. R. **120**. p. 915—917 (1895).
3) A. Schuster, Sur les spectres cannelés. C. R. **120**. p. 987—989 (1895).
4) Lord Rayleigh, Röntgen rays and ordinary light. Nat. **57**. p. 607 (1898).
5) Siehe § 98.
6) Siehe z. B. A. Schrötter, Ueber die Ursache des Leuchtens gewisser Körper. Wien. Ber. **9**. p. 414—419 (1852).
7) E. Linnemann, Phosphorescenz des Kaliums und Natriums. J. f. pract. Chemie **75**. p. 128 (1858).
8) W. Petrie, Phosphorescence of potassium. Rep. Brit. Ass. 1850, Not. & Abstr. p. 59.

aus, ein Theil der durch die chemische Verbindung frei werdenden Energie setze sich in Licht um; er meint weiter, wenn man die chemische Wirkung steigert, z. B. durch Herstellung neuer Flächen, beim Durchbrechen, werde das Licht kräftiger werden. Er findet das bestätigt für Phosphor, und kann auch wieder bei Kalium Licht nachweisen. Phipson[1]) fügt zu diesen beiden Körpern noch Na hinzu. Wesentlich später theilt Baumhauer[2]) von Neuem mit, dass K und Na im Dunkeln leuchten, während sie sich mit einer Oxydhaut bedecken. Erhitzt leuchteten viele Körper, z. B. Papier[3]) beim Verkohlen auf einer heissen, aber nicht glühenden Platte, unter denselben Bedingungen auch Sägemehl, während Phosphor bei 9° bis 10° leuchte.

Joubert[4]) erklärt wiederum, der Phosphor leuchte nur in Folge von langsamer Verbrennung; gesteigerte Temperatur erhöhe daher das Leuchten. Bei 200° leuchte auch Schwefel, bei noch etwas höherer Arsen. — Heumann[5]) theilt mit, Schwefel zeige, wenn auf etwa 180° erhöht eine weissliche Phosphorescenzflamme, wie Phosphor. Die Temperatur müsse sehr niedrig sein, man könne den Finger in die Flamme stecken, Papier werde nicht gebräunt, ein Thermometer steige darin kaum.

Mit dieser Flamme ist wohl die des brennenden Dampfes von Schwefelkohlenstoff verwandt. Frankland giebt die Temperatur zu 149°, Pringsheim[6]) zu weniger als 150° an. Dibbits[7]) sagt, ihr Spectrum sei continuirlich. — Dixon[8]) findet, dass Dampf von CS_2 mit Luft gemischt sich unter Lichtentwicklung oxydire, wenn sie gegen eine Glaswand von 230° strömen, während wirkliche Verbrennung erst bei 232° beginne. Smithells fügt hinzu, es gebe viele Kohlenstoffverbindungen, die phosphorescirende Verbrennung zeigen. Bei CS_2 sei interessant, dass man in der Flamme nicht das Swansche Spectrum sehe; vielleicht sei es freilich nur durch den verbrennenden Schwefel verdeckt.

Während bei diesen Processen der atmosphärische Sauerstoff das Leuchten bedingt, giebt es eine zweite Reihe von Erscheinungen, wo der in Flüssig-

1) T. L. Phipson, On some new cases of phosphorescence by heat. Rep. Brit. Ass. 1859, Not. & Abstr. p. 76. Siehe auch: Phosphorescence of potassium and sodium. Chem. News **17**. p. 108 (1868).

2) H. Baumhauer, Ueber Lichtentwicklung bei der Oxydation des Kaliums und Natriums an der Luft. J. f. pract. Chem. **102**. p. 123 (1867).

3) H. Baumhauer, Ueber Lichtentwicklung bei der langsamen oder unvollständigen Oxydation verschiedener Stoffe. J. f. pract. Chem. **102**. p. 361—362 (1867).

4) Joubert, Sur la phosphorescence du phosphore, du soufre et de l'arsenic. C R. **78**. p. 1853—1855 (1874).

5) K. Heumann, Verbrennung des Schwefels mit weisser Phosphorescenzflamme. Ber. chem. Ges. **16**. p. 139—144 (1883).

6) E. Pringsheim, Das Kirchhoff'sche Gesetz und die Strahlung der Gase. Wiedem. Ann. **49**. p. 347—365 (1893).

7) H. C. Dibbits. Ueber die Spectra der Flammen einiger Gase. Pogg. Ann. **122**. p. 497—545 (1864).

8) H. B. Dixon and E. J. Russell, On the combustion of carbon disulphide. Chem. News **79**. p. 234 (1899).

keiten enthaltene Sauerstoff die gleiche Rolle spielt. Radziszewski[1]) giebt eine lange Liste organischer Substanzen, die leuchten, wenn sie in alkoholische Lösung von kaustischem Kali gebracht werden. Besonders stark wirke Lophin. Immer müsse Sauerstoff zugegen sein, vielleicht activer. Für manche Substanzen genügt niedrige Temperatur (10°), für andere muss sie höher sein. Das Spectrum ist stets continuirlich mit einem Maximum im Grün oder Grüngelb.

Lenard und Wolf[2]) finden, dass eine mit Pyrogallus entwickelte photographische Platte leuchtet, wenn sie in Alaunlösung getaucht wird. Letztere muss aber Sauerstoff enthalten, und es zeigt sich, dass es sich um eine Oxydation von Pyrogallussäure handelt.

Fahrig[3]) beobachtet, dass ozonhaltiges Wasser beim Mischen oder Schütteln mit andern Flüssigkeiten leuchtet. Otto[4]) findet dasselbe, und sagt, es handle sich dabei immer um Oxydation organischer Substanzen.

b) Leuchten durch mechanische Einwirkung.

152. Bei den besprochenen Erscheinungen ist der Ursprung der Energie klar, da immer Sauerstoff zugegen sein muss. Viel unklarer sind aber die folgenden Fälle: wenn wir zwei Feuersteine an einander schlagen, und es entstehen Funken, so sagen wir, ein Theil der im Schlag vorhandenen Energie sei concentrirt in dem kleinen abgeschlagenen Stückchen, so dass dasselbe bis zum Glühen erhitzt werde. Diese Erklärung passt vielleicht auch noch, wenn von zwei an einander geriebenen Stücken Zucker Licht ausgeht, obgleich hier schon die bläuliche Farbe des Lichtes dagegen spricht. Gar nicht mehr aber kommt man mit ihr aus, wenn verhältnissmässig weiche Körper, wie Urannitrat, bei schwachem Schütteln leuchten, oder vollends, wenn bei Krystallbildung Licht sichtbar wird. Es sieht so aus, als habe das Licht etwas mit der Krystallstructur zu thun, da die Erscheinung nur bei krystallinischen Körpern beobachtet ist. Namentlich Andreocci[5]) hebt das hervor, und meint, eine in der Orientirung der Moleceln aufgespeicherte Energie werde beim Zerbrechen frei und gehe in Licht über.

Das Licht tritt mehr oder weniger schwach auf beim Schütteln von

1) Br. Radziszewski, Sur les corps organiques phosphorescents. C. R. **84**. p. 305—306 (1877); Untersuchungen über Hydrobenzamid, Amarin und Lophin. Ber. Chem. Ges. **10**. p. 70—75 (1877); Ueber die Phosphorescenz der organischen und organisirten Körper. Ann. d. Chem. **203**. p. 305—336 (1880); Zur Theorie der Phosphorescenzerscheinungen. Ber. Chem Ges. **16**. p. 597—601 (1883).

2) P. Lenard und M. Wolf, Luminescenz der Pyrogallussäure. Wiedem. Ann. **34**. p. 918—925 (1888).

3) E. Fahrig, The phosphorescence produced upon the first contact of ozon with certain fluids. Chem. News **62**. p. 39—40 (1890).

4) Marius Otto, Sur l'ozone et les phénomènes de phosphorescence. C. R. **123**. p. 1005—1007 (1896).

5) A. Andreocci, Sopra alcune relazioni riscontrate fra l'isomeria ottica e la triboluminescenza. Gazz. chim. ital. **29**, 1. p. 516—519 (1899).

Krystallen, namentlich wenn sie gut getrocknet sind, beim Reiben, beim Zerbrechen, Zerdrücken u. s. w. Die Farbe des Lichts hängt von dem besonderen Krystall ab und kann ebensowohl roth, wie gelb, grün, blau oder violett sein; man erkennt daraus, dass es sich um specifische Eigenschaften handelt, nicht etwa immer um ein und dasselbe schwache continuirliche Spectrum.

Nach diesen einleitenden Bemerkungen, welche zeigen, dass wir auch für diese Erscheinungen von einem Verständniss sehr weit entfernt sind, will ich die einzelnen Fälle angeben, in welchen die Triboluminescenz, nach der Bezeichnung von E. Wiedemann, beobachtet worden ist.

Wenn wir von den alten, und wohl vielfach unrichtigen Bemerkungen von Placidus Heinrich[1]) absehen, hat E. Becquerel[2]) zuerst für Urannitrat das Leuchten beim Reiben gesehen. Dann führt Phipson[3]) Milchzucker, Mannit und Calomel an, Kraft[4]) findet bei Pentadecylphenylketon beim Zerschneiden oder Zerbrechen ein Sprühen von grünen Funken, und noch stärker mit blaugrünem Licht bei Pentadecyltolylketon. — Gucci und Grassi-Cristaldi[5]) finden bei der Hyposantoninsäure Triboluminescenz, Andreocci[6]) bei dem rechts und links drehenden Ethylsantonin, während die racemische Verbindung nichts zeigt. — Wiedemann und Schmidt[7]) haben die gleiche Erscheinung an NaCl, KCl, KBr, KJ gefunden. —

Pope[8]) theilt mit, dass Orthobenzoesäuresulfimid (Saccharin) in grösseren Krystallen beim Schneiden, Drücken, Brechen, Schütteln lebhaftes blaues Licht zeige, welches momentan von der Erregungsstelle durch den Krystall laufe, einerlei in welcher Richtung man zerbricht. Nach dem Leuchten ist keine optische Veränderung im Krystall wahrnehmbar. Später[9]) fügt er hinzu, dass nur unreines Saccharin das Leuchten zeige, und nur wenn die Krystalle frisch hergestellt sind.

Brugnatelli[10]) untersucht mehrere Santoninderivate: Aethylisodesmotroposantonin leuchte gelb, Santonigsäureäthyläther und Desmotroposantonig-

---

1) Placidus Heinrich, Die Phosphorescenz der Körper nach allen Umständen untersucht und erläutert. Nürnberg bei Schrag 1820, 4°. 596 pp.

2) E. Becquerel, La lumière, ses causes et ses effets. Paris bei Didot Frères 1867, Vol. I, siehe Livre I und II.

3) T. L. Phipson, Sur quelques cas nouveaux de phosphorescence. C. R. **50**. p. 316—317 (1860).

4) F. Kraft, Ueber einige hochmoleculare Benzolderivate. Ber. Chem. Ges. **21**. p. 2265—2271 (1888).

5) P. Gucci e G. Grassi-Cristaldi, Sopra alcuni derivati della santonina. Gazz. chim. ital. **22**, 1. p. 1—55 (1892), siehe p. 18.

6) A. Andreocci, Sui quattro acidi santonosi. Gazz. chim. ital. **25**, 1. p. 462—568 (1895), siehe p. 494, 513, 524.

7) E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Ueber Luminescenz. Wied. Ann. **54**. p. 604—625 (1895), siehe p. 623.

8) W. J. Pope, Ein bemerkenswerther Fall von Phosphorescenz. Zs. f. Krystallogr. **25**. p. 567—571 (1896).

9) W. J. Pope, On triboluminescence. Nat. **59**. p. 618—619 (1899).

10) L. Brugnatelli, Ueber Santonin und einige seiner Derivate. Zs. f. Krystallogr. **27**. p. 78—90 (1897).

säure mit gelbgrünem Licht, Aethyldesmotroposantonigsäure mit smaragdgrünem Licht. Besonders lebhaft sei das Leuchten, wenn man senkrecht zur Symmetrieaxe zerbricht. Er hat die Erscheinung noch an vielen anderen Krystallen beobachtet, sie scheint mit der Spaltbarkeit nichts zu thun zu haben, da sowohl vollkommen spaltbare nichts zeigen, als auch nicht spaltbare, wie Dichlormethyl-p-tolylsulfon, sie deutlich zeigen.

Arnold[1]) zerreibt die Körper im Mörser und findet sehr starkes grünes Licht noch bei der Hippursäure. — Burke[2]) vermehrt die Liste durch Zucker, der beim Zusammenschlagen Licht zeige, unabhängig vom umgebenden Gase; das Licht zeige das brechbare Ende eines continuirlichen Spectrums. Bei Zucker muss die Erscheinung übrigens längst bekannt gewesen sein; ich erinnere mich, dass ich mich als Kind oft an ihr erfreut habe. — Steel[3]) theilt mit, dass in den Zuckerfabriken beim Aufschütten von körnigem Zucker das Licht deutlich zu sehen sei. Das Licht beim Zerbrechen werde nicht geschwächt, wenn der Zucker mit Alkohol befeuchtet, aber verstärkt, wenn er mit Wasser durchtränkt sei. — Herschel[4]) fügt nichts Neues hinzu. — Richarz[5]) giebt an, dass Salophen und krystallisirtes Baryumplatincyanür Triboluminescenz besitzen, Decker[6]) findet das Gleiche für Aethylchinolin.

Andreocci[7]) sucht für Santoninderative Gesetzmässigkeiten aufzustellen. Er findet, dass optische Isomeren, welche entgegengesetzt drehen, sich für Triboluminescenz gleich verhalten, während die entsprechenden racemischen Verbindungen keine Luminescenz zeigen, dass die optisch activen, nicht entgegengesetzt drehenden Isomeren sich verschieden verhalten können, dass die activen Doppelverbindungen, welche aus nicht entgegengesetzt drehenden Componenten entstehen, Triboluminescenz zeigen können.

Die eingehendste Untersuchung führt dann Tschugaeff[8]) durch, welcher 500 verschiedene Krystalle auf Triboluminescenz untersucht und eine lange Liste der Körper aufstellt, welche die Erscheinung zeigen:

A) Anorganische Verbindungen.

Kaliumsulfat, Urannitrat, Quecksilbercyanid, Baryumnitrat, Ammoniumfluorid, Baryumplatincyanür.

B) Organische Verbindungen.

1. Verbindungen der Fettreihe.

r-Weinsäure, l-Aepfelsäure, Asparagin, Ammoniumoxalat, Ammonium-

1) W. Arnold, Ueber Luminescenz. Zs. f. Krystallogr. **27**. p. 92—93 (1897).

2) J. Burke, Some preliminary experiments on the luminosity produced by striking sugar. Rep. Brit. Ass. 1898, p. 810.

3) Thos. Steel, Luminosity of sugar. Nat. **59**. 8. 295—296 (1899).

4) A. S. Herschel, Triboluminescence. Nat. **60**. p. 29 (1899).

5) F. Richarz, Ueber Salophen. Ber. d. naturw. Ver. zu Greifswald 1899, Febr.

6) H. Decker, Notiz über das Leuchten des N-Aethyl-α-chinolins. Ber. Chem. Ges. **33**. II. p. 2277—2278 (1900).

7) A. Andreocci, Sopra alcune relazioni riscontrate fra l'isomeria ottica e la triboluminescenza. Gazz. chim. ital. **29**, 1. p. 516—519 (1899).

8) L. Tschugaeff, Ueber Triboluminescenz. Ber. Chem. Ges. **34**. p. 1820—1825 (1901).

formiat, Saures Kalium-r-Tartrat, Uranacetat, Isocyanürsaures Kalium, Kandiszucker, Lactose, Rhamnose, Galactose, Sorbit (schwach).

2. Verbindungen der aromatischen und hydroaromatischen Reihe.

Acenaphten, Triphenylmethan, Dibenzyl, β-Naphtol, Resorcin, Hydrochinon, Vanilin, Hippursäure, Sulfanilsäure, Anthranilsäure, Salycilsäure, m-Oxybenzoesäure, β-Oxybenzoesäure (sehr schwach), Naphtonitril, Cumarin, Alantolacton, Anilinchlorhydrat, Pentadecylparatolylketon, Pentadecylphenylketon, l-Mandelsäurechloralid, α- und β-Benzoïnoxim, Benzoyl-β-Naphtol, Tyrosin, Triphenylphosphin, Quecksilberdiphenyl, Sulfobenzid, m-Dinitrobenzol, Phtalsäureanhydrid, β-Naphtylamin, Benzoyl-α-naphtylamin, Benzoylmesidin, Phtalimid, Brompropylphtalimid, Metadetin, Acetanilid, Benzanilid, Lophin, Amarin (schwach), α-Methylindol, Acridin, Phenylacridin, Sulfocarbanilid, Dinaphtyläther, Saccharin, α-N-Aethylchinolin, Anthrachinon, Menthol, Amyrin, Cholesterin, Terpinhydrat, Quercit, Chinasäure, Fenchon, r-Monobromcampher, r- und l-Campheroxim, l-Menthonoxim, Thujonoxim, Succinilobernsteinsaures Aethyl, Menthylcarbonat, Bernsteinsäurementhylester, Stearinsäurementhylester, β-Naphthoësäurementhylester, Phenylpropionsäurementhylester, Methylsalicylsäurementhylester, Zimmtsäurebornylester, Benzoylmenthylamin, r-Benzoylbornylamin, α-Naphtoylmenthylamin, r- und l-H_2S-Carvon; endlich neun Verbindungen der Santoningruppe nach Andreocci.

C) Alkaloide, resp. deren Salze.

Cocain und dessen Nitrat, Salicylat, Jodhydrat, Tartrat, Citrat. — Chinin und sein Chlorhydrat, Bichlorhydrat, Bromhydrat, Jodhydrat, Fluorhydrat, Chlorat, Bromat, Nitrat, Sulfat, Iodat, Hypophosphit, Oxalat, Tartrat; ferner das staerinsaure, bernsteinsaure, benzoesaure, zimmtsaure, valeriansaure Chinin. — Cinchonin und sein Chlorhydrat und Sulfat. Cinchonidin nebst dem Bijodhydrat, Chlorhydrat, Sulfat. — Cinchonamin mit Nitrat und Chlorhydrat. Tropin, Ecgonin, Hyosciamin, Cupreinsulfat, Thebainchlorhydrat, Codein, Atropin und sein Sulfat, Papaverin, Narcotin, Strychnin und sein Sulfat, Brucin, Pilocarpin.

Tschugaeff knüpft an die Tabelle die Bemerkung, dass einzelne Atomgruppen, welche er luminophore nennt, die Triboluminescenz zu begünstigen scheinen, so Hydroxyl, Carbonyl, der tertiär und secundär gebundene Stickstoff. — Die Erscheinung tritt am stärksten auf bei Uranitrat, valeriansaurem Chinin, salicylsaurem Cocain, Cinchonamin, Cumarin, salpetersaurem Anilin. — Das Leuchten sei meist momentan, in einzelnen Fällen sei Nachleuchten vorhanden, so bei Acetanilid und Sulfanilsäure. — Er findet die Angabe von Andreocci, dass die optisch entgegengesetzten Isomeren sich gleich verhalten, die stereoisomeren verchieden, bestätigt.

Es sind noch zwei Arbeiten zu erwähnen, welche Erscheinungen besprechen, die wohl mit der Triboluminescenz zusammenhängen. Bandrowski[1]) sagt, es sei beobachtet, dass einige Substanzen beim Krystallisiren leuchten, z. B.

1) F. Bandrowski, Ueber Lichterscheinungen während der Krystallisation. Zs. f. physik. Chem. **15**. p. 323—326 (1894).

Arsenigsäureanhydrit. Er beobachtet dasselbe bei der Krystallisation des vor seiner Lösung zusammengeschmolzenen Doppelsalzes von Kalium- und Natriumsulfat. Berzelius und Rose geben an, dass gesättigte Lösung von Fluornatrium bei sehr langsamem Abdampfen viele lebhafte blassgelbe Funken zeige. — Bandrowski meint, die Erscheinung lasse sich durch die Annahme erklären, dass vor der Krystallisation die dissociirten Ionen sich zu Moleceln zusammenlagern und dabei Entladungen zwischen ihnen eintreten, — eine wie mir scheint unhaltbare Annahme. Er meint nach dieser Annahme müsse Leuchten auftreten, wenn durch Fällung die Dissociation schnell aufgehoben werde. Er fügt daher zu einer heiss gesättigten Natriumchlorid-Lösung Salzsäure, und sieht erst nebliges, dann helles, bläuliches Licht und sogar stark blitzende Funken.

Dasselbe tritt ein bei Zusatz von Alkohol. Bei Kaliumchlorid mit Salzsäure trat im Allgemeinen nur nebliges Licht auf, nur einmal war starkes grünes funkenartiges Licht zu sehen. Bei Zusatz von Alkohol ist aber der Lichteffect stark. — Bei Kaliumbromid und Alkohol trat nur schwacher Nebel auf.

Wiedemann und Schmidt[1]) finden, dass beim Lösen von Substanzen mitunter Licht auftrete, und sie sprechen von Lyoluminescenz. Sie beobachten dieselbe bei dem Chlorid von Li, Na, K und spurweise bei Kaliumbromid.

153. Eine von der im vorigen Paragraphen ganz verschiedene Entstehungsweise von Licht ist durch Newall[2]) beobachtet worden. Er findet, dass wenn man Gase von kleinem Druck schnell comprimirt, ein Aufleuchten der Gasmasse sichtbar wird, aber nur einmal; comprimirt man also dasselbe Gas ein zweites Mal, so findet man nichts. Lässt man aber electrische Entladungen durch das Gas gehen, so wird es wieder wirksam. Das Spectrum des Lichtes zeige continuirlichen Grund und vier helle Bänder, welche Schuster als Spectrum des negativen Pols in Sauerstoff beschrieben hat. Das Gelingen der Versuche ist aber sehr unsicher; am wahrscheinlichsten ist ein Erfolg, wenn man Sauerstoff mit Spuren von Stickstoff oder schwefliger Säure nimmt, und wenn der Anfangsdruck 0,3 bis 0,5 mm betrage. Er meint, es träten bei der Compression stabilere Moleculargruppirungen ein, und die dadurch frei werdende Energie erscheine in der Form von Licht.

1) E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Ueber Luminescenz. Wiedem. Ann. **54**. p. 604—625 (1895), siehe p. 623.

2) H. F. Newall, On luminosity attending the compression of certain rarefied gases. Cambr. Proc. **9**. p. 295—302 (1896).

KAPITEL IV.

VERBINDUNGSSPECTRA. MEHRFACHE SPECTRA.

ERSTER ABSCHNITT.

Verbindungsspectra.

154. Die in der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts ausgeführten Spectraluntersuchungen haben in keiner Weise die Zusammensetzung der in der Flamme oder im Bogen verdampften Stoffe berücksichtigt; es wurden nicht einmal verschiedene Salze desselben Metalles probirt, um zu sehen, ob sie identische oder verschiedene Spectra geben, und aus diesem Grunde waren alle Schlüsse über den Ursprung der Linien unberechtigt. So konnte man auch nicht sagen, dass die D-Linien von Natrium herrühren, und in der That haben viele Beobachter sie zweifellos dem Natriumchlorid zugeschrieben.[1]) Nur für Kohlenstoff haben wir eingehendere Untersuchung verschiedener Verbindungen durch Swan, und dass er zum ersten Male auf den eigentlichen Ursprung der Linien in diesem Sinne einging, ist ein Hauptverdienst seiner Arbeit; leider liegen gerade bei Kohle die Verhältnisse sehr complicirt.

Kirchhoff nnd Bunsen erkannten die Wichtigkeit der Frage, aber man muss zugeben, dass sie sie nicht gelöst haben. Sie fanden in den verschiedensten Flammen und bei den verschiedensten Salzen stets im Wesentlichen die gleichen Spectra für das gleiche Metall, und haben offenbar fälschlich angenommen, das Salz erzeuge das Spectrum, dies hänge aber nur von der Natur des Metalles ab. Welche Vorstellung sie sich von der Entstehung des Lichtes gemacht haben, ist in der ersten Abhandlung nirgends zu ersehen. Aber in ihrer zweiten und letzten gemeinsamen Abhandlung[2]) kommen sie schon selbst dazu, den Irrthum zu ahnen. Sie sagen: „So vielen unter den verschiedenartigsten Verhältnissen angestellten Beobachtungen gegenüber, könnte man sich daher leicht zu der Annahme versucht fühlen, dass in allen Fällen die Lichtlinien eines Stoffes ganz unabhängig von den übrigen mit demselben chemisch verbundenen Elementen auftreten und dass mithin das Verhalten der

---

1) Ein interessantes Beispiel dafür theilt Schuster mit: B. Stewart habe ihm seinerzeit erzählt, dass er auf Grund seines Gesetzes über die Beziehung zwischen Emission und Absorption versucht habe, einen Umkehrungsversuch auszuführen. Da er meinte, die Färbung der Flamme rühre von Chlornatrium her, versuchte er die Umkehrung der D-Linien durch Steinsalz zu erhalten, — natürlich ohne Erfolg. Diese Thatsache ist historisch sehr instructiv, sowohl für die Bedeutung Stewarts, als für die anderweit verfrüht gezogenen Schlüsse. A. Schuster, Nat. **63**. p. 317—318 (1901).

2) G. Kirchhoff und R. Bunsen, Chemische Analyse durch Spectralbeobachtung. Pogg. Ann. **113**. p. 338—381 (1861), siehe p. 380.

Elemente in Beziehung auf das Spectrum ihrer Dämpfe im chemisch gebundenen wie im chemisch ungebundenen Zustande stets dasselbe sei. Und doch ist diese Annahme keineswegs gerechtfertigt: Wir haben mehrfach hervorgehoben, dass die hellen Linien im Spectrum eines glühenden Gases übereinstimmen müssen mit den Absorptionslinien, die dieses Gas in einem continuirlichen Spectrum von hinreichender Helligkeit hervorruft. Es ist bekannt, dass die Absorptionslinien des Joddampfes durch Jodwasserstoffsäure nicht hervorgebracht werden und dass auf der anderen Seite die Absorptionslinien von salpetriger Säure sich nicht bei einem mechanischen Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff wiederfinden. Nichts spricht gegen die Möglichkeit, dass ein ähnlicher Einfluss der chemischen Verbindung auf die Absorptionslinien, wie es in diesen Beispielen sich bei niederen Temperaturen bemerkbar macht, auch in der Glühhitze stattfinden könne; ändert aber die chemische Verbindung in einem glühenden Gase die Absorptionslinien, so muss sie auch die hellen Linien seines Spectrums ändern.

Aus dieser Erwägung scheint zwar zu folgen, dass bei gewissen Verbindungen die Spectrallinien der Elemente, bei andern Verbindungen an deren Stelle neue Linien auftreten; allein es ist immerhin möglich, dass die von uns verflüchtigten Salze bei der Temperatur der Flamme nicht bestehen blieben, sondern zerfielen, so dass es immer die Dämpfe des freien Metalls waren, welche die Linien desselben erzeugten; und dann erscheint es ebenso denkbar, dass eine chemische Verbindung stets andere Linien zeigt, als die Elemente, aus welchen sie besteht."

Kirchhoff und Bunsen erkennen hier also die Möglichkeit von Verbindungsspectren, aber sie haben nicht erkannt, dass sie vielfach solche selbst beobachtet hatten, dass ihre Spectralzeichnungen der alcalischen Erden ein Gemisch der Metallspectra und der Oxydspectra sind. Die Thatsache, dass es Verbindungsspectra giebt, war übrigens schon mehrere Jahre früher von Plücker[1]) experimentell gefunden worden; er hatte vielfach beobachtet, dass in Geissler'schen Röhren Verbindungen in den ersten Minuten ein besonderes Spectrum zeigen, welches dann den Spectren der Elemente Platz macht: so verhielt sich Schwefelsäure, Kohlensäure, Selenwasserstoff, und Plücker[2]) spricht es bestimmt aus, dass auch Verbindungen ihr besonderes Spectrum geben. Denselben Schluss zieht dann Attfield[3]) aus Plückers Versuchen.

155. In seiner grossen Arbeit über das Sonnenspectrum benutzte Kirchhoff zur Erzeugung der Spectren nicht mehr die Flammen, sondern den Funken des Inductionsapparates, und er bemerkt[4]), dass die Spectra sich

1) Plücker, Pogg. Ann. **105**. p. 67—84 (1858), und Pogg. Ann. **107**. p. 497—538, 638—643 (1859).

2) Plücker, Ueber die Einwirkung des Magnetes auf die electrische Entladung. Pogg. Ann. **113**. p. 274—280 (1861).

3) J. Attfield, On the spectrum of carbon. Phil. Trans. **152**, I. p. 221—224 (1862).

4) G. Kirchhoff, Untersuchungen über das Sonnenspectrum. Abh. Berl. Akademie 1861, p. 63—95. siehe p. 72.

wesentlich ändern, wenn auch die Lage der Linien unverändert bleibt. Er erklärt dies durch veränderte Temperatur und veränderte Dicke der emittirenden Dampfschicht, erkennt aber auch hier nicht, dass z. B. bei den Erdalcalien die Banden der Oxyde verschwinden, obgleich er beim Calcium den erheblichen Unterschied hervorhebt.

Erst Roscoe und Clifton[1]) klären diese wichtige Thatsache auf. Nachdem sie beobachtet, dass im Funkenspectrum von Ca, Sr, Ba die breiten Bänder der Flammenspectra verschwunden sind, sagen sie: „We would suggest that at the lower temperature of the flame or weak spark, the spectrum is produced by the glowing vapour of some compound, probably the oxide, of the difficultly reducible metal whereas, at the enormously high temperature of the intense electric spark these compounds are split up, and thus the true spectrum of the metal is obtained."

156. Den Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme liefert Mitscherlich[2]) in zwei vortrefflichen Arbeiten, welche nahezu alle Fragen erledigen. Er bringt in die Flamme, in welcher Chloride verdampft werden, Dämpfe von Salzsäure und Salmiak; dadurch wird die Dissociation verhindert, und er erhält in vielen Fällen das Spectrum der Chlorverbindung. In anderen Fällen verbrennt er Wasserstoff, dem Chlor, Jod oder Brom beigemischt ist, und erzeugt in der Flamme mit den entsprechenden Salzen die Spectra der Chloride, Jodide, Bromide; oder er verdampft die Substanzen in Wasserstoff und zündet diesen dann an. Auch schwache Funken zwischen Salzlösungen geben unter Umständen die Verbindungsspectra, obgleich der Funke meist dissociirt und das Metallspectrum erzeugt. Durch mannigfach abgeänderte Experimente gelingt es Mitscherlich für zahlreiche Elemente, — ich nenne Cu, Ba, Ca, Sr, Bi, Au, Pb, Fe, Mn, — die Spectra einer oder mehrerer Verbindungen zu erzeugen, und nachzuweisen, dass in den Flammen wegen der reichlichen Anwesenheit von Sauerstoff im Allgemeinen die Banden des Oxyds vorherrschen, und dass sie in den Zeichnungen von Kirchhoff und Bunsen für die Erdalcalien eine hervorragende Rolle spielen.

Mitscherlich schliesst: „Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass die Metalle weder überhaupt in allen Verbindungen ein Spectrum geben, noch in den Verbindungen, die ein Spectrum haben, stets dasselbe zeigen, sondern dass das Spectrum davon abhängig ist, ob das Metall dasselbe hervorbringt, oder welche Verbindung erster Ordnung es erzeugt. Ferner kann man wohl mit Recht den Schluss aus diesen Versuchen ziehen, dass jede Verbindung erster Ordnung, wenn sie ein Spectrum hat, das aber natürlich nicht durch Zersetzung der Verbindung durch die Flamme erzeugt sein darf, ein eigenes

1) H. E. Roscoe and Clifton, On the effect of increased temperature upon the nature of the light emitted by the vapour of certain metals or metallic compounds. Manchester Proc. **2**. p. 227—230 (1862); Chem. News **5**. p. 233—234 (1862).

2) A. Mitscherlich, Beiträge zur Spectralanalyse. Pogg. Ann. **116**. p. 499—507 (1862); Ueber die Spectren der Verbindungen und der einfachen Körper. Pogg. Ann. **121**. p. 459—488 (1864).

Spectrum besitzt. Wir kannten bis jetzt nur meist die Spectra der Metalle, weil letztere so leicht durch die Flamme reducirt werden."

Dies Resultat wurde durch Diacon[1]) bestätigt, welcher die Chloride der Alcalien und Erdalcalien in der Chlorwasserstoffflamme verdampft und dabei die besonderen Verbindungsspectra erhält. Bald darauf findet er[2]), dass in den ersten Momenten nach der Einführung eines Salzes in die Flamme die Chlor-, Brom-, Jod-, Fluor-Verbindungen besondere Spectra geben.

Schon Mitscherlich war es gelungen, das Spectrum des Ammoniaks zu beobachten. Ihm folgt darin in vollkommnerer Weise Dibbits[3]), der auch das Cyanspectrum untersucht.

157. Sehr ausführliche und gute Untersuchungen über die Verbindungsspectra verdanken wir Lockyer[4]). Er weist auch wieder nach, dass in Flammen oder in schwachen Funken alle Salze dasselbe Spectrum geben, welches aber nicht vom Metall selbst, sondern vom Oxyd herrührt, und nur eine je nach der Dissociirbarkeit des Salzes verschiedene Anzahl der längsten Linien des Metalls enthält. Wenn man aber die schwachen Funken nach festen Salzen übergehen lässt in einer Atmosphäre von reinem Wasserstoff, so erhält man die Spectra der betreffenden Verbindungen. Lockyer untersucht die Fluor-, Chlor-, Brom-, Jod-Verbindungen von Pb, Sr, Ba, Mg, Na. Die Abhandlung enthält schöne Zeichnungen der Verbindungsspectra von Sr.

Lockyer schliesst: „A compound body has as definite a spectrum as a simple one; but while the spectrum of a simple metal consists of lines, the number and thickness of some of which increase with molecular approach, the spectrum of the compound consists in the main of channelled spaces and bands, which increase in like manner. In short the molecules of a simple body and a compound one are affected in the same manner by their approach or recess, in so far as their spectra are concerned; in other words, both spectra have their long and short lines." „The heat required to act upon a compound, so as to render its spectrum visible, dissociates the compound according to its volatility: the number of true metallic lines which thus appear is a measure of the dissociation; and as the metal lines increase in number, the compound bands thin out."

Im Jahre 1875 wiederholen Ångström und Thalén[5]) die Bemerkung, dass die Tafeln von Kirchhoff und Bunsen für die Flammenspectra nicht

1) E. Diacon, De l'emploi du chalumeau à chlor-hydrogène pour l'étude des spectres. C. R. **56**. p. 653—655 (1863).

2) E. Diacon, Recherches sur l'influence des éléments électro-négatifs sur le spectre des métaux. Ann. chim. et phys. (4) **6**. p. 5—25 (1865).

3) H. C. Dibbits, Ueber die Spectra der Flammen einiger Gase. Pogg. Ann. **122**. p. 497—545 (1864).

4) J. N. Lockyer, Researches in spectrum-analysis in connexion with the spectrum of the sun. II. Phil. Trans. **163**. p. 639—658 (1873).

5) A. J. Ångström und T. R. Thalén, Recherches sur les spectres des métalloides. Nov. Act. Reg. Soc. Sc. Ups. (3) **9**. (1875).

die reinen Spectra der Elemente, sondern zum Theil Banden der Verbindungen wiedergeben. Sie sagen: „En employant la combustion pour rendre les corps incandescents, on ne pourra jamais être sûr d'obtenir des corps simples, et en voici la raison. Si le corps, introduit dans la flamme pour être examiné, est de telle nature qu'il ne puisse être décomposé en ses éléments par la température de la flamme, il est bien évident que les raies spectrales obtenues dans ce cas doivent appartenir nécessairement à la composition primitive. D'un autre côté, si la combinaison dont il s'agit, se décompose déjà à une température plus basse que ne l'exige l'incandescence du corps, on comprend bien que le spectre observé est dû, ou aux éléments mêmes de la substance, que la flamme rend incandescente, ou aux combinaisons chimiques produites par la combustion de ces éléments. En un mot, lorsqu'un sel métallique quelconque est introduit dans la flamme, il détermine un spectre particulier qui peut appartenir 1. au corps primitif composé, 2. à ses éléments et 3. à quelqu'une des combinaisons produites par la combustion même de la flamme, sans qu'on puisse dire à priori laquelle de toutes ces substances donne réellement naissance au spectre observé".

Es sei noch eine Abhandlung von Gouy[1]) erwähnt; er findet, dass in den Flammen, welche aus dem explosiblen Gemisch von Leuchtgas und Luft bestehen und welchen durch den Zerstäuber Salzstaub beigemischt ist, die Banden der Verbindung manchmal ganz verschwinden, z. B. bei Cu und Ca. Das Kupferchlorür-Spectrum erscheint aber sofort, sobald man Salzsäuredampf zumischt oder die Flamme abkühlt. In der oxydirenden Flamme zeigen sich die grünen Banden des Kupferoxyds. An der Oberfläche des inneren Flammenconus zeigen Na, Bi, Sn, Cr, Os das Spectrum des Funkens.

158. Wenn somit die ersten Untersuchungen ergeben hatten, dass unter Umständen, wenn nämlich keine Dissociation mit der Erzeugung des Lichtes verbunden ist, jede Verbindung ihr besonderes Spectrum geben kann und muss, so ist dieser Schluss[2]) seit jener Zeit überall bestätigt worden, und die Zahl der heute bekannten Verbindungsspectra ist ausserordentlich gross. Die Schwierigkeit bei der Erzeugung eines solchen Verbindungsspectrums ist nur immer die, dass meist unter der Einwirkung hoher Temperatur oder electrischer Entladungen die Verbindung zerfällt. Aber man hat nicht nur für Halogen-Verbindungen, für Oxyde und Wasserstoffverbindungen, sondern auch für ganz complicirte organische Verbindungen die Spectra erhalten können. Vielfach erwies sich dabei der Kunstgriff nützlich, dass man schwache Entladungen, natürlich ohne Leidner Flasche, durch langsam strömende Gase[3]) hindurch-

1) A. Gouy, Sur les caractères des flammes chargées de poussière saline. C. R. **85**. p. 439—442 (1877).

2) Siehe noch J. Moser, Die Spectren der chemischen Verbindungen. Pogg. Ann. **160**. p. 177—199 (1877); Die Spectren der salpetrigen und der Untersalpetersäure. Wiedem. Ann. **2**. p. 139—140 (1877). A. Schuster, The spectra of chemical compounds. Nat. **16**. p. 193—194. (1877). Siehe auch die Zeichnungen und Messungen von Verbindungsspectren bei Lecoq de Boisbaudran. Spectres lumineux, Paris 1874.

3) Siehe Bd. I, § 246.

gehen liess; dadurch werden fortwährend die Zersetzungsproducte beseitigt und neuer unzersetzter Dampf zugeführt, der für wenige Momente leuchten kann, bevor er zerfällt. Nach Ebert[1]) sollen electrische Schwingungen sehr geeignet sein, solche Verbindungsspectra zu erzeugen.

Nach der üblichen und im vorigen Kapitel besprochenen Auffassung über die Entstehung des spectralen Lichtes können wir auch gar nichts anderes erwarten, als dass Verbindungen, wenn sie überhaupt leuchten, ihr besonderes Spectrum haben. Wenn wir in den Spectrallinien ein Bild der Schwingungen der Atome oder Moleceln sehen, sei es dass die Atome selbst den Aether erregen, sei es dass ihre Ladungen das thun, müssen wir annehmen, dass jedem besonderen Molecel mit seiner eigenthümlichen Anordnung von Massen und Kräften zwischen ihnen besondere Schwingungen zukommen.

In den oben citirten Worten von Lockyer hebt derselbe hervor, dass die Verbindungsspectra sich von denen der Elemente dadurch unterscheiden, dass es „in the main" Bandenspectra seien. Wir können heute bestimmter sagen, dass es ausschliesslich Bandenspectra sind, es ist kein einziges Linienspectrum einer Verbindung bekannt. Das lässt uns den Schluss ziehen, dass Moleceln im Gegensatz zu den elementaren Atomen solche Bandenspectra geben, und die complicirtere Structur des schwingenden Gebildes, wenn dasselbe ein Molecel ist, gegenüber der einfacheren Structur des Atoms, lässt es auch plausibel erscheinen, dass das Spectrum so viel complicirter ist. Indessen ist damit natürlich in keiner Weise erklärt, warum grade diese Form der Schwingungen auftritt. Wir haben in der That noch nicht den kleinsten Fingerzeig für eine Erklärung dieser Thatsache, und ich wüsste auch nicht einen einzigen Versuch zu ihrer Aufklärung anzuführen, obgleich zweifellos aus einer solchen Aufklärung sich eine Fülle von Licht über die Spectralerscheinungen im Allgemeinen ergiessen würde. Ich halte es daher auch für eine ganz hervorragend wichtige Aufgabe, dass Verbindungsspectra genauer untersucht und verglichen werden. Selbst über die einfachsten Fragen wissen wir noch nichts, z. B. ob irgend eine Beziehung existirt, welche angiebt, ob die Banden ihre Kanten nach der Seite der grösseren oder der kleineren Wellenlängen kehren, ob es von der Natur des Salzes abhängt, wenn die Banden aus Paaren oder Triplets bestehen, ob die Zahl der Banden, welche zu einer Gruppe vereinigt sind, irgend eine Gesetzmässigkeit zeigt u. s. w. Es liegt hier fruchtbares Arbeitsgebiet noch für Jahre und für zahlreiche Beobachter vor.

ZWEITER ABSCHNITT.

Mehrfache Spectra.

A) Experimentelles.

159. Während die Existenz der Verbindungsspectra, nachdem sie einmal von Mitscherlich ausgesprochen war, allgemein anerkannt wurde, fand die etwa

1) H. Ebert, Ueber langandauernde electrische Schwingungen und ihre Wirkungen. Wiedem. Ann. **53**. p. 144—161 (1894).

gleichzeitig von **Plücker** und **Hittorf** aufgefundene Thatsache, dass chemische Elemente mehr als ein Spectrum haben können, lebhaften Widerspruch. Nachdem **Plücker**[1]) schon in zwei früheren Abhandlungen die Veränderlichkeit der Spectra von einzelnen Elementen erwähnt hat, erscheint 1865[2]) die vortreffliche Arbeit von ihm und **Hittorf**, in welcher die Autoren feststellen, dass es für eine ganze Reihe von Elementen möglich sei, zwei ganz verschiedene Spectra, welche keine Linie gemein haben, zu erhalten: „There is a certain number of elementary substances, which, when differently heated, furnish two kinds of spectra of quite a different character, not having any line or any band in common. The fact is important, as well with regard to theoretical conceptions as to practical applications—the more so as the passage from one kind of spectra to the other is by no means a continuous one, but takes place abruptly. By regulating the temperature you may repeat the two spectra in any succession ad libitum."

Diese Thatsache wird zuerst an Stickstoff ausführlich besprochen, welcher in Geisslerröhren ohne Leidner Flasche ein Bandenspectrum zeigt, mit Flasche dagegen ein Linienspectrum. Immer wieder betonen die Autoren, dass es sich nicht um eine allmähliche Veränderung des einen Spectrums in das andere handle: „It appears by no means probable that by increasing the temperature the shaded bands of one spectrum may be transformed gradually into the bright lines of the other; nevertheless it would be desirable to prove by experiment that the passage from one spectrum to another is a discontinuous and abrupt one. — You may easily select a jar of smaller covering, which, if intercalated, exhibits the curious phenomenon of two rival spectra disputing existence with each other. Sometimes one of the spectra, sometimes the other appears; and for moments both are seen simultaneously. — By these and other experiments it is evidently proved that ignited nitrogen shows two quite distinct spectra. Each bright line of one of these spectra, each of the most subtle lines into which, by means of the telescop, the bands of the other are resolved, finally depends upon the molecular condition of the ignited gas, and the corresponding modification of the vibrating ether within it. Certainly, in the present state of science, we have not the least indication of the connexion of the molecular constitution of the gas with the kind of light emitted by it; but we may assert with confidence that, if one spectrum of a given gas be replaced by quite a different one, there must be an analogous change of the constitution of the ether, indicating a new arrangement of the gaseous molecules. Consequently we must admit either a chemical decomposition or an allotropic state of the gas. Conclusions derived from the whole series of

---

1) J. **Plücker**, Analyse spectrale. Cosmos **21**. p. 28—288, 312—315 (1862). On spectral analysis. Rep. Brit. Ass. 1863, Not. & Abstr. p. 15—16.

2) J. **Plücker** and S. W. **Hittorf**, On the spectra of ignited gases and vapours, with especial regard to the different spectra of the same elementary gaseous substance. Phil. Trans. **155** p. 1—29 (1865).

our researches led us finally to reject the first alternative and to adopt the other.“

Plücker und Hittorf finden weiter, dass die Verhältnisse bei Stickstoff noch verwickelter liegen: das Bandenspectrum besteht aus zwei verschieden aussehenden Theilen; sie vermuthen, dass es sich um zwei verschiedene Bandenspectra handle, die man trennen kann, und das gelingt ihnen in der That. Stickstoff hat also drei verschiedene Spectren. Endlich finden sie, dass, wenn man den Druck und die Stärke der Entladung steigert, die Linien des Linienspectrums sich verbreitern und im continuirlich werdenden Grunde verschwinden, das Spectrum sich einem continuirlichen nähert.

Sie führen nun nicht sehr glücklich gewählte Namen ein, indem sie die Bandenspectra Spectra erster Ordnung, die Linienspectra Spectra zweiter Ordnung nennen, Namen, welche sich nicht erhalten haben.

Als zweites Beispiel führen sie Schwefel an, der in der gewöhnlichen Flamme verbrannt nur ein continuirliches Spectrum, mit Sauerstoff verbrannt ein schwaches Bandenspectrum zeigt. Bringt man aber Schwefel in ein Geisslerrohr und erhitzt dasselbe, so bringen Entladungen ohne Flasche ein prachtvolles Bandenspectrum hervor; erhitzt man stärker, so dass der Dampf dichter wird, so erscheinen Linien des Linienspectrums, die allmählich stärker werden, während die Banden verschwinden. Bei Abkühlung erscheint wieder das Bandenspectrum rein. Eine Leidner Flasche bringt sofort das reine Linienspectrum hervor. — Auch Se giebt zwei Spectra.

Es werden dann die Spectra der verschiedenen Kohlenstoffverbindungen untersucht, aber hier gelingt es den Verfassern nicht ganz, die Spectra richtig zu deuten. Dann finden sie, dass man auch von Wasserstoff bei niedrigerer Temperatur ein zweites Spectrum erhalten könne, welches von dem gewöhnlichen aus vier Linien im Sichtbaren bestehenden Linienspectrum ganz verschieden sei; es ist kein Bandenspectrum, sondern besteht aus zahlreichen feinen Linien im Roth und Gelb. Dies Spectrum wird gewöhnlich mit Unrecht Bandenspectrum des Wasserstoffs genannt. Von O, P, Cl, Br, J, As, Hg, Na, K, Li, Tl, können sie nur das Linienspectrum erzielen, und da sie meinen, die Temperatur sei zu hoch, so versuchen sie für einzelne Fälle die Flamme. Dabei erhalten sie von den Erdalcalien, von Blei und Kupfer Bandenspectra und begehen nun den Fehler, dieselben für Spectra erster Ordnung der betreffenden Elemente zu halten, während sie einfach die Oxydspectra in der Flamme beobachtet hatten. Sie scheinen somit geneigt, alle Bandenspectra für Metallspectra erster Ordnung zu halten, ohne genügende Berücksichtigung der Resultate von Mitscherlich. Uebrigens war dieser in den entgegengesetzten Fehler verfallen; auch er hatte beobachtet [1]), dass einige Metalloide Bandenspectra neben ihren Linienspectren geben können, und da er vorher

1) A. Mitscherlich, Ueber die Anwendung der Verbindungsspectren zur Entdeckung von Chlor, Brom und Jod in geringster Menge. J. f. pract. Chem. **97**. p. 218—223 (1865); auch Pogg. Ann. **125**. p. 629—634 (1865).

solche Bandenspectra als Verbindungsspectra kennen gelernt hatte, so meint er nun, die Metalloide müssten zusammengesetzte Körper sein. Mitscherlich scheint aber diese Ansicht aufgegeben zu haben, nachdem die Arbeit von Plücker und Hittorf erschienen war; wenigstens hat er die in Aussicht gestellten Ausführungen nicht erscheinen lassen.

160. Trotz der enormen Wichtigkeit der Entdeckung der mehrfachen Spectra für Chemie und Spectroscopie scheint die Arbeit merkwürdig wenig Aufsehen gemacht zu haben; man findet sie in den folgenden Jahren nirgends erwähnt, weder in günstigem noch ungünstigem Sinne. Erst Wüllner[1]) sucht in gleicher Richtung zu arbeiten, aber mit wenig Glück. Er meint bei Wasserstoff noch ein drittes Spectrum gefunden zu haben, ebenso bei Sauerstoff drei verschiedene Spectra, ein Bandenspectrum und zwei Linienspectra, bei N bestätigt er die Versuche von Plücker und Hittorf. In Bezug auf spätere Arbeiten von Wüllner ist hervorzuheben, dass er hier sagt: „Die Spectra sind wesentlich verschieden, sie gehen nicht das eine aus dem andern hervor, indem etwa bei gesteigerter Temperatur immer neue Linien und Farben auftreten, sondern es verschwinden Lichtmengen, die bei niedriger Temperatur vorhanden sind, oder es treten an einer vorher continuirlich beleuchteten Stelle in höherer Temperatur helle Linien auf fast dunklem Grunde hervor.“ Und über Stickstoff sagt er, wie Plücker und Hittorf: „Das erste Stickstoffspectrum ist abwechselnd sichtbar, abwechselnd nicht; ist es verschwunden, so sieht man statt dessen das zweite Stickstoffspectrum. Man kann die Erscheinung füglich einen Conflict der beiden Stickstoffspectra nennen.“ — Ueber H sagt Wüllner: „Die Verschiedenheit der Temperatur muss beim Wasserstoff als die einzige Ursache dieser Erscheinung angesehen werden, denn an eine etwaige Zerfällung desselben in weitere Bestandtheile kann bei diesem Elemente wohl nicht gedacht werden. Dann folgt aus diesen Beobachtungen, dass das Emissionsvermögen einer Substanz mit der Temperatur sich wesentlich ändern kann.“

161. Gegen die Möglichkeit, dass dasselbe Element verschiedene Spectra besitze, sprach sich zuerst Ångström[2]) aus, indem er überzählige Spectra als von Verbindungen, oder von Verunreinigungen stammend erklärte. Indem er Spectra von N und O bespricht, sagt er: „Le spectre de l'air ne peut pas se produire entre les électrodes de charbon, si l'électricité se propage d'une manière pour ainsi dire électrolytique. Ce spectre exige nécessairement pour sa naissance une décharge disruptive, comme nous le prouvent évidemment les expériences avec les tubes de Geissler, contenant ces deux corps gazeux. En effet, tant que la décharge est accompagnée de l'électrolyse, les spectres obtenus à l'aide de l'air raréfié appartiennent tous aux corps composés, et ainsi il est très-impropre de les nommer, avec Plücker, spectres du premier ordre; au contraire, en employant le condensateur,

1) A. Wüllner, Ueber die Spectra einiger Gase in Geisslerschen Röhren. Pogg. Ann. **135**. p. 497—527 (1868). Ueber die Spectren einiger Gase bei hohem Druck. Pogg. Ann. **137**. p. 237—361 (1869).

2) A. J. Ångström, Recherches sur le spectre normal du soleil. Upsala bei W. Schultz 1868.

la décharge devient immédiatement disruptive et on a en mêmes temps les spectres des corps élémentaires, c'est-à-dire le spectre ordinaire de l'air."

Diese Schlüsse sind wieder ganz unhaltbar und nur durch einen voreingenommenen Blick zu erklären. Ångström macht einen Cirkelschluss wenn er sagt, ohne Leidner Flasche entstehe ein Verbindungsspectrum des Stickstoffs, wie durch die Geisslerröhren bewiesen werde, die das Bandenspectrum geben, während andererseits so bewiesen werden soll, dass das Bandenspectrum ein Verbindungsspectrum sei. Ebenso ist die Behauptung, mit Leidner Flasche sei die Entladung in verdünntem Gas mehr disruptiv, als ohne solche, ganz unbegründet. Andererseits ist nicht zu verkennen, dass Ångström durch die Vertreter der mehrfachen Spectra selbst Waffen in die Hand bekommen hatte durch ungenaue Beobachtungen. Ich habe schon hervorgehoben, dass Plücker und Hittorf fälschlich Verbindungsspectra der Oxyde für Bandenspectra der Elemente erklärt hatten, und die neuen Spectra von Wüllner stellten sich sämmtlieh als von Verunreinigungen herrührend heraus: Ångström[1]) konnte zeigen, dass die beiden neuen Sauerstoffspectra nichts anderes waren, als solche von CO und von Cl, und später zeigte Hasselberg[2]), dass das dritte Wasserstoffspectrum von Schwefel herrührte. So wird es erklärlich, dass Ångström, der fast ausschliesslich Metallfunkenspectra untersucht hatte, wobei er mehrfache Spectra nicht beobachten konnte, geneigt war, sie sämmtlich zu vərwerfen.

In derselben Arbeit bespricht dann Ångström weiter die Spectra der Kohle im Bogen und sagt, sie seien nicht „le spectre propre du carbon, mais seulement ceux des carbures d'hydrogène et du cyanogène.". Er stellt eine ausführliche Publication von Thalén und ihm selbst über mehrfache Spectra in Aussicht und schliesst: „Pour le présent je me borne à dire que les résultats auxquelles nous sommes arrivés, ne confirment aucunement l'opinion émise par Plücker, qu'un corps élémentaire pourrait donner, suivant sa température, plus ou moins élevée, des spectres tout-à-fait différents. C'est le contraire qui est exact. En effet, en augmentent la température, on trouve que les raies varient en intensité d'une manière très-compliquée, et que, par suite, de nouvelles raies peuvent même se présenter, si la température s'élève suffisamment. Mais indépendamment de toutes ces mutations, le spectre d'un certain corps conservera toujours son caractère individuel."

Eine wesentliche Stütze schien die Ångströmsche Auffassung zu erhalten, als Schuster[3]) fand, dass wenn man in ein Geisslerrohr neben

---

1) A. J. Ångström, Sur les spectres des gaz simples. C. R. 73. p. 369—375 (1871), auch Pogg. Ann. 144. p. 300—307 (1871), Phil. Mag. (4) 42. p. 395—399 (1871). Siehe auch Dubrunfaut, C. R. 69. p. 1245—1249 (1869), C. R. 70. p. 448—451 (1870), C. R. 70. p. 511—515 (1870). A. Wüllner, C. R. 70. p. 125—129 (1870). Pogg. Ann. 144. p. 481—525 (1871).

2) B. Hasselberg, Zur Spectroscopie des Stickstoffs. Bull. de. St. Pétersb. 27. p. 97—110 (1881). Siehe auch A. Wüllner, Wiedem. Ann. 17. p. 587—592 (1882).

3) A. Schuster, On the spectrum of nitrogen. Proc. Roy. Soc. 20. p. 484—487 (1872), auch Phil. Mag. (4) 44. p. 537—541 (1872). Siehe auch C. H. Stearn, Spectrum of nitrogen, Nat. 7. p. 463 (1873) und A. Schuster, Spectrum of nitrogen. Nat. 8. p. 161 (1873).

Stickstoff metalliches Natrium bringt, das Bandenspectrum verschwindet. Da bekannt ist, dass Na den Sauerstoff beseitigt, so schien damit bewiesen, dass das Bandenspectrum von NO herrühre, wie Ångström meinte. Aber Salet[1]) konnte dann zeigen, dass unter dem Einfluss electrischer Entladungen das Na auch den Stickstoff absorbire und beseitige. Schuster[2]) erkennt denn auch die Zugehörigkeit der Banden zu Stickstoff an, und heute zweifelt wohl Niemand mehr an der Richtigkeit dieser Thatsache.

162. Inzwischen waren von verschiedenen Seiten, namentlich von Salet[3]) ausser den Linienspectren auch Bandenspectra der Elemente aufgefunden worden, und als die von Ångström oben angekündigte Arbeit[4]) nach seinem Tode von Thalén herausgegeben wurde, sahen sich die Autoren gezwungen, die vollkommene Negirung der mehrfachen Spectra fallen zu lassen, wenn sie sich auch nicht entschliessen, die Arbeit von Plücker und Hittorf voll anzuerkennen. Sie sagen: „Loin de nous la pensée de nier que les raies du spectre d'un gaz incandescent ne puissent apparaître en plus grand nombre, lorsque la température et peut-être même la quantité de la masse rayonnante du gaz augmente, ni que l'intensité de certaines raies ne puissent croître beaucoup plus vite que celle des autres. Mais ce qui est certain c'est que l'assertion de plusieurs physiciens à savoir que les raies primitivement visibles peuvent entièrement disparaître à la fin, et que le spectre pourrait ainsi changer tout-à-fait d'aspect, est aussi improbable, au point de vue théorique que contraire à l'expérience. De plus, si de telles propriétés étaient réelles, il s'ensuivrait néccssairement que toutes les récherches spectrales deviendraient tout-à-fait impossibles, car chaque corps simple pourrait jouer alors, à l'égard de son spectre, le role d'un véritable Protée.

Par là nous ne nions certainement pas qu'un corps simple ne puisse dans certains cas donner différents spectres. Citons, par exemple, le spectre d'absorption d'iode qui ne ressemble en aucune façon au système des raies brillantes du même corps, obtenues au moyen de l'électricité; et remarquons de plus qu'en général tout corps simple, présentant la propriété d'allotropie, doit donner à l'état d'incandescence des spectres différents, pourvu que la dite propriété de la substance subsiste non seulement à l'état gazeux du corps, mais encore à la température même de l'incandescence." Als solche Beispiele führen sie Sauerstoff und Schwefel an und fahren dann fort: „Il est bien évident que les cas

1) G. Salet, Sur le spectre de l'azote et celui des métaux alcalins dans les tubes de Geissler. C. R. **82**. p. 223—226 (1876), J. de Phys. **5**. p. 95—97 (1876), Phil. Mag. (5) **1**. p. 331—333 (1876).

2) A. Schuster, Rep. Brit. Ass. 1880, p. 261.

3) G. Salet, Sur les spectres des métalloides. Ann. chim. et phys. (4) **28**. p. 5—71 (1873). Siehe auch C. R. **73**. p. 559—561 (1871); C. R. **73**. p. 742—745 (1871); C. R. **74**. p. 865—866 (1872); C. R. **75**. p. 76—77 (1872).

4) A. J. Ångström et T. R. Thalén, Recherches sur les spectres des métalloides. Nova Acta Upsal. (3) **9**. (1875). Siehe auch A. J. Ångström, Ueber das Spectrum des Nordlichts. Pogg. Ann. Jubelbd. p. 424—429 (1874), auch J. de Phys. **3**. p. 210—214 (1874), Nat. **10**. p. 210—211 (1874).

dont nous venont de parler, ne forment pas une exception à la loi générale énoncée ci-dessus, savoir que chaque corps simple ne peut donner qu'un seul spectre. En effet, si l'on suppose que l'état allotropique est dû à la constitution moléculaire du corps, soit que les molécules se combinent les unes avec les autres, soit qu'elles s'arrangent entre elles d'une certaine manière, cet état allotropique possédera, au point de vue spectroscopique, toutes les propriétés significatives d'un corps composé, et par conséquent il doit être décomposé de la même façon que celuici par les effets de la décharge disruptive de l'électricité.“

Ångström und Thalén führen im weiteren aus, von dem eigentlichen Funken habe man die Aureole zu unterscheiden; wenn man die Entladung im rotirenden Spiegel betrachte, so sehe man, dass der Funke nur momentan sei, die Aureole aber längere Zeit andaure, das eine sei eine disruptive Entladung. das andere eine continuirliche, und dem entsprechend sei das Spectrum des Funkens ein Linienspectrum eines Elementes, des Metalls oder der umgebenden Gase, dagegen das Spectrum der Aureole das einer Verbindung, und zwar meist des Metalloxydes.

Die Verfasser besprechen dann ausführlich die Spectra der verschiedenen Kohlenstoffverbindungen. Sie schliessen, die Kohle besitze nur ein Linienspectrum, während sie vier verschiedene Verbindungsspectra annehmen, welche zu Cyan, Kohlenoxyd, Kohlensäure und zu einem Kohlenwasserstoff gehören sollen. Da Berthelot gefunden habe, dass sich bei Verbrennung von Kohlenwasserstoffen stets Acetylen bilde, so wird das betreffende Spectrum, das Swansche Spectrum, dem Acetylen zugewiesen. Es ist dabei offenbar ganz vergessen, dass Ångström früher dem Acetylen das zweite Wasserstoffspectrum zuschrieb.

Ferner wird Stickstoff untersucht. Das Linienspectrum gehöre zu Stickstoff; an den Polen aber treten zwei verschiedene Bandenspectra auf, welche von Verbindungen herrühren sollen. Am positiven Pole könne man durch eine Lösung von Eisensulphat leicht die Bildung von NO_2 nachweisen, das hier auftretende Spectrum schreiben sie daher dieser Verbindung zu, während sie über das Bandenspectrum des negativen Poles nichts wissen. — Schuster[1]) macht dagegen mit vollem Recht darauf aufmerksam, dass auch bei Funken, welche das Linienspectrum zeigen, NO_2 gebildet wird, während die Banden nicht sichtbar sind.

Salet[2]) hebt hervor, dass Ångström und Thalén mit obigen Worten, dass allotrope Modificationen besondere Spectra haben müssen, in Wahrheit die Resultate von Plücker und Hittorf vollständig anerkennen, wenn sie sie auch scheinbar noch bestreiten; in der That hatten ja jene Autoren auch allotrope Zustände für die verschiedenen Spectra angenommen (§ 159).

Seit jener Zeit ist die Existenz mehrfacher Spectra ganz allgemein aner-

1) A. Schuster, Spectra of metalloids. Nat. **15**. p. 447—448 (1877).

2) G. Salet, Sur les spectres doubles. J. de Phys. **4**. p. 225—227 (1875).

kannt; es giebt kaum einen Spectroscopiker, der sie bezweifelte, und wenn kürzlich Friedländer[1]) aus der Thatsache, dass Argon zwei verschiedene Spectra zeigt, die gemischt auftreten, den Schluss ziehen wollte, es sei ein zusammengesetzter Körper, so ist das durch gar nichts berechtigt.[2]) Man kann geradezu sagen, die Elemente, bei denen wir nur ein Spectrum kennen, bilden die Ausnahme. Freilich ist es nicht immer möglich, das Bandenspectrum in Emission zu erhalten; wenn das Element schon bei mässigen Temperaturen vollständig dissociirt ist, wie das z. B. bei den Alkalien der Fall zu sein scheint, die schon bei kühlen Flammen ihr Linienspectrum zeigen, so ist es unmöglich, die Emission eines complexeren Molecels zu beobachten. Aber in solchen Fällen kommt uns sehr häufig das Absorptionsspectrum zu Hülfe, um die complicirteren Stufen zu zeigen.

163. Es liegt kein theoretischer Grund vor, weshalb der Molecularbau sich grade nur in der Art ändern sollte, dass wir mit gesteigerter Temperatur von einem Banden- zu einem Linienspectrum gelangen. Ebenso gut ist zu erwarten, dass verschiedene Bandenspectra und verschiedene Linienspectra auftreten können, und in der That fehlt es uns für beides nicht an Beispielen. Die beiden Bandenspectra des Stickstoffs, die am positiven und negativen Pol auftreten, sind schon erwähnt. Ebenso kennen wir vom Jod zwei Bandenspectra, deren eines auch in Absorption bekannt ist. Grade dies Beispiel ist sehr instructiv, weil der Uebergang von dem einen in das andere Spectrum bei der Temperatur einzutreten scheint, wo die Dampfdichte des Jods sich sprungweise ändert.[3]) Beim Wasserstoff sind, wie auch schon erwähnt, zwei Linienspectra vorhanden, während wir ein Bandenspectrum nicht kennen. Diese beiden Spectra sind wesentlich verschieden, indem das eine, länger bekannte und gewöhnlich als Linienspectrum schlechtweg bezeichnete, gesetzmässigen Bau, d. h. Linienserien zeigt, das andere nicht. Ganz dasselbe finden wir beim Sauerstoff: das eine Linienspectrum, für welches wir keine gesetzmässige Lage der Linien nachweisen können, ist das von Plücker beschriebene. Das zweite ist zuerst von Schuster[4]) gefunden und von ihm Compoundspectrum genannt worden, in der Annahme, dass es complicirterem Molecularbau entspricht, da es unter Bedingungen auftritt, wo man gewöhnlich niedrigere Temperatur annimmt. Das Spectrum ist dann von Runge und Paschen[5]) genauer studirt worden, und hat sich als gesetzmässiges Spectrum herausgestellt; sie hatten nun den zweckmässigeren Namen Serienspectrum für diese Art vorgeschlagen. Vom Sauerstoff kennen wir noch drei verschiedene Bandenspectra, zwei davon allerdings nur in Absorption: das eine wird durch

1) S. Friedländer, Ueber Argon. Zs. physikal. Chem. **19**. p. 657—667 (1896).

2) Siehe W. N. Hartley, Argon und Helium. Chem. News. **74**. p. 209 (1896).

3) H. Konen, Ueber die Spectren des Jod. Inaug.-Dissert. Bonn 1897. Auch Wiedem. Ann. **65**. p. 257—286 (1898).

4) A. Schuster, Spectrum of oxygen. Phil. Trans. **170**, I. p. 37—54 (1879).

5) C. Runge und F. Paschen, Ueber die Serienspectra der Elemente Sauerstoff, Schwefel und Selen. Wiedem. Ann. **61**. p. 641—686 (1897), auch Astrophys. J. **8**. p. 70—101 (1898).

die Banden A, B, α, und vielleicht eine vierte des Sonnenspectrums repräsentirt, deren Ursprung durch Absorption im Sauerstoff der Atmosphäre zuerst Egoroff[1]) nachwies. Das zweite wird durch die von Jansen[2]) gefundenen Absorptionsbanden gebildet, deren Dunkelheit mit dem Quadrat des Druckes zunimmt. Das dritte Spectrum ist nur in Emission bekannt; es tritt am negativen Pol in Geisslerschen Röhren auf, und ist von Schuster[3]) am genauesten untersucht. Schuster hat auch ein continuirliches Spectrum von Sauerstoff erhalten. Da endlich auch Ozon sein besonderes Absorptionsspectrum[4]) zeigt, welches wir auch dem Sauerstoff im vorliegenden Sinne zurechnen müssen, so können wir sagen, das für O sieben verschiedene Spectra bekannt sind. Auch für Schwefel ist neben dem Bandenspectrum ein gewöhnliches Linienspectrum und ein Serienspectrum nachgewiesen. Ich will es bei diesen Beispielen, die sich noch sehr vermehren liessen, bewenden lassen, da wir weiterhin noch solche zu besprechen haben werden.

164. Ausser diesen discontinuirlichen Spectren geben aber die Gase und Dämpfe sehr vielfach auch noch continuirliche Spectren, die sich theilweise nur über ein gewisses Stück des Spectrums erstrecken. Auch hier lassen sich zahllose Beispiele anführen: so fand schon Ångström[5]), dass an der Luft verbrennender Schwefel ein continuirliches Spectrum giebt, während Salet[6]) fand, dass bis zur Rothglut erhitzter Schwefeldampf continuirliche Absorption erzeugt. Bei höherer Temperatur tritt an seine Stelle ein Bandenspectrum, und zwar findet nach Gernez[7]) dieser Uebergang bei der Temperatur statt, wo die Dampfdichte sich stark ändert. Wir haben hier also wieder einen schönen Beweis dafür, dass die Aenderung des Spectrums mit einem Zerfall der Moleceln verbunden ist. Zahlreiche andere Fälle bei verbrennenden Gasen führt Dibbits[8]) auf. Aber auch in Geisslerschen Röhren bei kleinem Druck können Gase ein continuirliches Spectrum zeigen; so fand Schuster[9]) es zuerst bei Sauerstoff. Nach den Untersuchungen von Lockyer und Roberts[10]) und von anderen zeigen endlich viele Metalldämpfe in Absorption ein continuirliches Spectrum.

---

1) N. Egoroff, C. R. **93**. p. 385—387, 788—790 (1881); C. R. **95**. p. 417—449 (1882). C. R. **97**. p. 555—557 (1883); C. R. **101**. p. 1143—1145 (1885).

2) J. Janssen, C. R. **102**. p. 1352—1353 (1886); C. R. **106**. p. 1118—1119 (1888); Rep. Brit. Ass. 1888, p. 547—554.

3) A. Schuster, Phil. Trans. **170**, I. p. 37—54 (1879).

4) Siehe z. B. J. Chappuis, C. R. **91**. p. 985—986 (1880), C. R. **94**. p. 858—860 (1882), Ann. éc. norm. (3) **11**. p. 137—186 (1882). W. N. Hartley, J. chem. Soc. **39**. p. 57—60 (1881).

5) A. J. Ångström, Optische Untersuchungen. K. Swensk. Vet. Ak. Handl. 1853, Pogg. Ann. **94**. p. 141—165 (1855).

6) G. Salet, Sur la lumière émise par la vapeur d'iode. C. R. **74**. p. 1249 (1872).

7) D. Gernez, Sur les spectres d'absorption des vapeurs de soufre, d'acide sélénieux et d'acide hypochloreux. C. R. **74**. p. 803—805 (1872).

8) H. C. Dibbits, Ueber die Spectra der Flammen einiger Gase. Pogg. Ann. **122**. p. 497—545 (1864).

9) A. Schuster, Phil. Trans. **170**, I. p. 37—54 (1879).

10) J. N. Lockyer and W. Chandler Roberts, On the absorption-spectra of metals volatilized by the oxyhydrogen flame. Proc. Roy. Soc. **23**. p. 344—349 (1875).

Es scheint mir allerdings sehr zweifelhaft, ob nicht in der Mehrzahl dieser Fälle das continuirliche Spectrum nur ein durch grosse Dichte oder grosse Spaltbreite (wegen der Lichtschwäche) modificirtes discontinuirliches Spectrum ist. Bei der Besprechung des Einflusses von Druck, Dichte und Temperatur auf die Spectra werden wir sehen, dass auf verschiedene Weise eine solche Umwandlung eintreten kann. Da die Untersuchungen meist mit sehr geringer Dispersion gemacht sind, so verschwinden die durch grosse Dichte verbreiterten Banden sehr leicht. Dazu kommt noch, dass meist nur ein Theil der Dämpfe sich auf hoher Temperatur befindet, ein anderer auf niedrigerer, und man beobachtet das durch Emission und Absorption austretende Licht, wodurch ebenfalls die Banden leicht verschwinden. Für den besprochenen Einfluss der Dichte geben Liveing und Dewar[1]) ein instructives Beispiel: von einigen organischen Metallverbindungen erhielten sie in der Flamme nur continuirliche Spectra; erst als sie den Dampf wesentlich verdünnten, traten Banden im Spectrum auf. Für den zweiten Einfluss giebt Konen[2]) beim Joddampf ein Beispiel.

In anderen Fällen aber haben wir es wohl zweifellos auch bei nicht sehr dichten Dämpfen wirklich mit einem continuirlichen Spectrum zu thun, und das zeigt uns, dass die frühere Annahme, die continuirlichen und discontinuirlichen Spectra seien ein characteristisches Zeichen für den Aggregatzustand des emittirenden Körpers, zwar in den meisten Fällen zutrifft, aber nicht in allen. Besonders Schuster[3]) hat das hervorgehoben und bemerkt, auch diese Unterschiede der Spectra rührten von der Beschaffenheit der Moleceln selbst, nicht von der Natur des Körpers, in welchem sie sich befinden, her.

165. Während ich hier drei verschiedene Stufen der Spectra unterschieden habe, Linienspectra, Bandenspectra, und continuirliche Spectra, hat Lockyer[4]) eine noch grössere Differenzirung einführen zu sollen gemeint. Er unterscheidet:

Erste Stufe: Linienspectrum.

Zweite Stufe: Bandenspectrum.

Dritte Stufe: Continuirliches Spectrum im Blau, welches nicht bis Roth reicht, aber in ein Bandenspectrum übergehen kann.

Vierte Stufe: Continuirliches Spectrum im Roth, welches nicht bis Blau reicht, aber in ein Bandenspectrum übergehen kann.

Fünfte Stufe: Continuirliches Spectrum durchgehend.

Als Beispiele führt Lockyer an für den Uebergang von der fünften

1) G. D. Liveing and J. Dewar, Note on the spectra of the flames of some metallic compounds. Proc. Roy. Soc. **52**. p. 117–123 (1892).

2) H. Konen, Ueber die Spectren des Jod. Inaug.-Dissert. Bonn. 1897. Wiedem. Ann. **65**. p. 257—286 (1898).

3) A. Schuster, The teachings of modern spectroscopy. J. Roy. Instit. 1881.

4) J. N. Lockyer, Spectroscopie notes. II. On the evidence of variation in molecular structure. Proc. Roy. Soc. **22**. p. 372—374 (1874). Siehe auch: J. N. Lockyer, Studien zur Spectralanalyse, Deutsche Uebersetzung. Leipzig bei Brockhaus 1879, Kapitel 7.

zur vierten Stufe: Kaliumdampf, welcher bei niedriger Temperatur das ganze Spectrum absorbirt, während bei höherer Temperatur in der Mitte des Spectrum Licht durchgelassen wird; für den Uebergang von der dritten zur zweiten Stufe: Schwefeldampf, welcher zuerst continuirliche Absorption im Blau zeigt, welche sich dann in ein Bandenspectrum verwandelt. Lockyer hat theils allein,[1] theils mit Roberts[2]) umfangreiche Untersuchungen über die Absorptionsspectra von Metalldämpfen ausgeführt. Er benutzt dazu ein eisernes Rohr, welches in einen Ofen eingeschoben wird; die Enden sind durch Glasplatten verschlossen und ragen aus dem Ofen heraus; in das Rohr kann Wasserstoff eingeleitet werden, um Oxydbildung zu vermeiden. Für noch höhere Temperatur nahm er einen durchbohrten Kalkblock, der in einen Ofen gesetzt wird, ausserdem durch eine in der Bohrung befindliche Knallgasflamme von innen erhitzt werden kann. Mit diesen Mitteln wurden die Absorptionsspectra zahlreicher Metalle untersucht und theils continuirliche, theils Bandenspectra gefunden. Man kann indessen nicht sagen, dass die fünf Stufen irgendwie in characteristischer Weise hervorgetreten wären, und ich glaube, man muss sie fallen lassen. Es ist ganz zufällig, ob sich die Absorption über das ganze Spectrum erstreckt, oder über nur einen Theil; ich habe nicht einen einzigen Fall gefunden, wo wirklich die fünf Stufen beobachtet wären. Auch wäre es nicht zu verstehen, weshalb gerade die Mitte des von unserem Auge erkennbaren Spectrums eine Grenze für moleculare Zustände abgeben sollte.

166. Wenn wir bei einem Elemente von dem continuirlichen Spectrum durch das Bandenspectrum zu dem Linienspectrum gelangt sind, so ist damit die Folge der möglichen Veränderungen noch nicht erschöpft. Abgesehen von den Fällen, wo zwei verschiedene Linienspectra bekannt sind, finden wir, dass unter verschiedenen Bedingungen die Intensitäten der einzelnen Linien ganz verschieden gross sein können, in dem Maasse, dass Linien ganz verschwinden, oder neu auftreten. Diese Thatsache beobachtete schon Kirchhoff, und er schreibt[3]) darüber: Die Wellenlänge der Linien sei von allen möglichen Bedingungen ganz unabhängig. „Dabei kann aber das Ansehen des Spectrums desselben Dampfes unter verschiedenen Umständen ein sehr verschiedenes sein. Die Aenderung der Masse des glühenden Dampfes allein kann hinreichen, seinem Spectrum einen anderen Character zu verleihen. Wenn die Dicke der Dampfschicht, deren Linien man untersucht, vermehrt wird, so wächst die Helligkeit aller seiner Linien, aber in verschiedenen Verhältnissen. Nach einem theoretischen Satze, der im folgenden Abschnitte angeführt werden wird, wächst die Lichtstärke der helleren Linien verhältnissmässig langsamer, als die der dunkleren. Der Eindruck, den eine Linie auf das Auge macht, hängt ausser von ihrer Helligkeit noch von ihrer Breite ab. Daher kann es kommen, dass

1) J. N. Lockyer. Proc. Roy. Soc. **22**. p. 371–380 (1874).

2) J. N. Lockyer and W. Chandler Roberts, Proc. Roy. Soc. **23**. p. 344—349 (1875).

3) G. Kirchhoff, Untersuchungen über das Sonnenspectrum und die Spectren der chemischen Elemente. Abh. Berlin. Akad. 1861, p. 63—95, siehe p. 72.

eine Linie, die bei geringer Dicke der strahlenden Dampfschicht dem Auge weniger auffallend ist, als eine andere, weil sie weniger hell ist und obgleich sie eine grössere Breite hat, bei vermehrter Dicke stärker hervortritt, als diese. Ja, wenn die Lichtstärke des ganzen Spectrums immer so geschwächt wird, dass nur die stärksten Linien desselben wahrnehmbar bleiben, so kann es kommen, dass das Spectrum des *Dampfes* ein ganz anderes zu werden scheint, wenn seine Masse verändert wird. Einen ähnlichen Einfluss auf das Spectrum, wie die Masse des glühenden Dampfes, scheint seine Temperatur auszuüben. Wenn diese gesteigert wird, so tritt keine Verschiebung der Lichtmaxima ein, aber ihre Stärke wächst in so verschiedenem Maasse, dass andere Linien die auffallendsten sind bei höherer, als bei niedrigerer Temperatur. Dieser Einfluss der Masse und der Temperatur erklärt es vollständig, dass bei vielen Metallspectren die am meisten characteristischen Linien andere sind, wenn das Metall in der Gasflamme, andere, wenn es im electrischen Funken untersucht wird. In sehr auffallender Weise findet dies beim Calciumspectrum statt. Ich habe gefunden, dass, wenn man in den Schliessungsbogen der Leidner Flasche, welche den Funken liefert, eine mit Wasser befeuchtete Schnur oder eine enge mit Wasser gefüllte Röhre einschaltet und auf die Electroden Chlorcalciumlösung bringt, man ein Spectrum erhält, welches vollständig mit dem übereinstimmt, welches Chlorcalcium in der Gasflamme giebt. Es fehlen in ihm die Linien, welche bei metallischem Schliessungsbogen der Flasche die stärksten sind. Ersetzt man die dünne Wassersäule durch eine Wasserschicht von grösserem Querschnitt und kleinerer Länge, so bekommt man ein Spectrum, in welchem in gleicher Deutlichkeit die Linien, welche die Flamme, und diejenigen, welche der ungeschwächte Funke hervorruft, sichtbar sind. Es zeigt sich hier der Weg, auf dem das Calciumspectrum, welches die Flamme giebt, übergeht in das, welches der glänzende electrische Funke hervorruft."

167. Diese Veränderlichkeit der relativen Intensitäten ist von jedem Beobachter aufs Neue gefunden worden, und es ist bekannt, dass in der ersten Zeit der spectralanalytischen Forschung manche Irrthümer dadurch entstanden sind; namentlich eine blaue Linie des Li und eine des Ca wären hier zu nennen [1]), welche in der Flamme kaum sichtbar sind, im Bogen oder Funken aber stark werden. Ångström, Brassak, Thalén, Lecoq, Lockyer und zahlreiche andere Beobachter geben Beispiele, wo eine Linie unter bestimmten Bedingungen erscheint oder verschwindet, und es sollen einzelne solche Fälle später noch angeführt werden. Die Spectra der Flammen sind im Allgemeinen wesentlich ärmer an Linien, als die des Bogens, namentlich für kürzere Wellenlängen. Ebenso finden wir enorme Unterschiede zwischen den Bogen- und Funkenspectren, die so weit gehen können, dass auf beide Weisen linienreiche Spectra erzeugt werden können, die aber nur einen kleinen Bruchtheil der

---

1) Siehe F. W. and A. Dupré, On the existence of a fourth member of the calcium group of metals. Phil. Mag. (4) **21**. p. 86 – 88 (1861) und E. Frankland, On the blue band of the lithium spectrum. Phil. Mag. (4) **22**. p. 472—473 (1861).

Linien gemeinsam haben. Leider sind bisher nur in wenigen Fällen von demselben Beobachter mit demselben Material beide Spectra durchgemessen worden; ein solches Beispiel aber liefern Liveing und Dewar[1]) für das Eisenspectrum. Im Uebrigen braucht man nur die Listen der Bogenspectra und Funkenspectra zu vergleichen, wie sie z. B. in den Tabellen von Watts[2]) veröffentlicht sind; man wird überall auf Fälle stossen, wo sehr starke besonders characteristische Linien des einen Spectrums im andern fehlen.

Auch bei den Funkenspectren allein kommen sehr grosse Unterschiede vor, je nachdem man die Funken von Metallelectroden, von festen oder gelösten Salzen benutzt, je nachdem der secundäre Draht des Inductoriums dick oder dünn ist, je nachdem ein Condensator und Funkenstrecke eingeschaltet sind oder nicht, je nachdem endlich eine grössere oder kleinere Selbstinduction im Kreise vorhanden ist. Noch grösser wird die Veränderlichkeit der Spectra, wenn wir auch die Himmelskörper in den Kreis unserer Betrachtung ziehen; um nur ein Beispiel anzuführen, sei auf die neue Linienserie hingewiesen, die nach der schönen Entdeckung Pickerings Wasserstoff in einigen Sternen zeigt. Wenn Ångström in den weiter oben citirten Worten[3]) eine so grosse Veränderlichkeit bestreitet und meint, wenn das Spectrum eines Elementes so die Rolle eines Proteus spielen könne, so habe die spectralanalytische Untersuchung überhaupt keinen Werth, so ist das nur durch die damals geringe Kenntniss der Spectra zu erklären. Dass die Veränderlichkeit der Spectra ihre Untersuchung sehr erschwert, ist klar, ebenso aber, dass sie diese Untersuchung nicht werthlos macht. Im Gegentheil, sie wird interessanter und desto werthvoller, je mehr man das Spectrum studirt, und namentlich, je mehr man die Erscheinungen zu deuten lernt, wovon wir leider auch heute noch weit entfernt sind. Aber schon Plücker[4]) hat hervorgehoben, dass wenn man erst die spectroscopische Sprache lesen gelernt hat, jede Aenderung des Spectrums uns den Beweis einer Aenderung des Molecels liefert, und dass wir so durch ein genaues Studium der Spectralerscheinungen in die feinsten Aenderungen des molecularen Baues und der molecularen Kräfte werden eindringen können.

B) Theoretisches.

a) Folgerungen von Kirchhoffs Gesetz.

168. Wenn wir so eine erhebliche Veränderlichkeit auch innerhalb einer und derselben Spectralstufe finden, so ist andererseits hervorzuheben, dass in vielen Fällen die Constanz des Spectrums sehr gross ist, die Veränderungen mehr scheinbar oder durch Nebenbedingungen gegeben sind. Es seien ein paar

1) G. D. Liveing and J. Dewar, On the ultra-violet spectra of the elements. Part. I — Iron. Phil. Trans. **174**. I. p. 187—222 (1883).

2) W. M. Watts, Index of spectra, Manchester 1889 u. f.

3) Siehe § 162.

4) J. Plücker, Fortgesetzte Beobachtungen über electrische Entladung. Pogg. Ann. **105**. p. 67—84 (1858).

Beispiele dafür angeführt. Schon Kirchhoff[1]) giebt an, dass Natriumdampf von einigen hundert Grad die Absorption der D-Linien hervorrufe, und dieselbe Absorption bleibt bestehen bis hinauf zu der Temperatur der Sonne und zu den vielleicht viel höheren Temperaturen vieler Sterne. — Wenn man in der Flamme des Bunsenschen Brenners von den Alcalien nur einzelne wenige Linien erhält, so liegt das nicht an einem wirklichen Fehlen der übrigen, im Bogen und Funken erscheinenden Linien, sondern nur an zu grosser Lichtschwäche; Eder und Valenta[2]) haben bei ausserordentlich langen Expositionszeiten auch die übrigen Linien photographisch nachweisen können. — Liveing und Dewar haben bei ihren eingehenden Untersuchungen über das Spectrum des Magnesiums unter allen möglichen Bedingungen anfangs erhebliche Unterschiede gefunden. Aber je mehr sie alle Bedingungen variirten, desto mehr ergab sich, dass schliesslich fast alle Linien bei jeder Art der Erzeugung des Spectrums hervortreten können. So schien anfangs namentlich die Linie 4481 für den Funken characteristisch zu sein, im Bogen ganz zu fehlen, aber dann[3]) fanden sie, dass im Bogen zwischen Stäben aus Magnesium die Linie ebenso stark wird, wie im Funken, während sie schwach ist, wenn man in den Kohlebogen Magnesiumsalze einführt; es scheint also hier mehr die Quantität des Dampfes oder seine Dichte in Betracht zu kommen, als die Temperatur oder Erregungsart des Lichtes. — Ein weiteres Beispiel liefert uns der Sauerstoff: in der Atmosphäre verbreitet erzeugt er die bekannten terrestrischen Banden A, B und α. Liveing und Dewar[4]) finden, dass in verflüssigtem Sauerstoff an fast denselben Stellen unscharfe Absorptionsbanden sichtbar sind, und nehmen an, dass es sich um dieselben Schwingungen handelt, nur etwas modificirt durch die Unfreiheit im flüssigen Zustand. — Ein noch eclatanteres Beispiel der Art liefert uns das Wasser: Auf mehr als tausend Grad erhitzt zeigt es im Ultraroth ein Bandenspectrum; dasselbe wird vom kalten Wasserdampf der Atmosphäre hervorgebracht, aber es besteht auch noch etwas modificirt im flüssigen Wasser und sogar beim Eise fort.[5])

In Bezug auf die Veränderlichkeit der Spectra ist auch noch zu bedenken, dass bei der electrischen Erregung sehr wohl erzwungene Schwingungen der Atome oder Ladungen auftreten können. Namentlich Liveing und Dewar heben vielfach[6]) den „Zwang" hervor, der dabei eintrete, und das wird in der

---

1) G. Kirchhoff, Abh. Berl. Akad. 1861 p. 76.

2) J. M. Eder und E. Valenta, Ueber den Verlauf der Bunsenschen Flammenreactionen im ultravioletten Spectrum. Wien. Denkschr. 60 (1893).

3) G. D. Liveing and J. Dewar, Investigations on the spectrum of Magnesium. No. II. Proc. Roy. Soc. **44**. p. 241—252 (1888).

4) G. D. Liveing and J. Dewar, On the spectrum of liquid oxygen, and on the refractive indices of liquid oxygen, nitrous oxide, and ethylene. Phil. Mag. (5) **34**. p. 205—209 (1892).

5) Siehe F. Paschen, Die genauen Wellenlängen der Banden des ultrarothen Kohlensäure- und Wasserspectrums. Wiedem. Ann. **53**. p. 334—336 (1894) und F. A. Saunders, On the absorption of ice in the ultra-red. Johns Hopkins Univ. Circ. **18**. Nr. 140, p. 58—59 (1899).

6) Siehe z. B. G. D. Liveing and J. Dewar, On the circumstances producing the reversal of spectral lines of metals. Cambr. Proc. **4**, 5. p. 256—265 (1882), p. 265.

That wahrscheinlich gemacht, wenn man gerade die erhebliche Veränderlichkeit, die mit verschiedenen Arten der Entladung verbunden ist, betrachtet.

169. Die Veränderungen, welche ein Spectrum durchmachen kann, sind durch eine vortreffliche von Lockyer ersonnene Methode auf einen Blick zu übersehen. Man nennt sie die Methode der kurzen und langen Linien[1]); sie beruht auf Folgendem: Wenn wir nach der gewöhnlichen Art der Spectroscopie vor den Spalt die Lichtquelle setzen, so erhält jeder Punkt des Spaltes Licht von allen Theilen der Lichtquelle, er erhält gemischtes Licht, welches durch das Prisma analysirt wird. Jeder horizontale Streif des Spectrums zeigt uns somit Linien, die in verschiedenen Theilen der Lichtquelle ihren Ursprung haben können. Setzen wir dagegen zwischen Lichtquelle und Spalt eine Linse, so dass sie ein scharfes Bild der Quelle auf dem Spalte entwirft, so erhält jeder Punkt des Spaltes Licht nur von bestimmten Punkten der Quelle. Senden deren Theile verschiedenes Licht aus, so wird daher auch das Spectrum in seinen verschiedenen horizontalen Streifen verschieden sein müssen, jeder Streif zeigt uns das Licht eines Punktes der Lichtquelle, oder genauer gesagt, eines Kegels, der mit der Axe des betrachteten Strahlenkegels zusammenfällt. Nehmen wir z. B. an, wir beobachten einen Bogen, der horizontal brennen möge, während der Spalt vertical steht. Dann liegt ein horizontales Bild des Bogens quer über den Spalt, und dessen Mitte ist von Strahlen erleuchtet, welche aus der Mitte des Bogens kommen, aber auch von solchen, die von der Hülle des Bogens herstammen. Nach beiden Rändern des Spaltes hin ist Licht vorhanden, welches immer reiner von den Strahlen des Kernes wird, und an den Enden haben wir nur Licht von den äussersten Hüllen des Bogens. Nun wird der leuchtende Dampf besonders im Kern des Bogens entwickelt, er strömt nach allen Seiten ab, strahlt aus, kühlt sich und vermischt sich mit den umgebenden Gasen. Wegen der sinkenden Temperatur und wegen der Anwesenheit anderer Gase in den äussersten Schichten können sich hier auch Verbindungen bilden. Durch alle diese Umstände wird bewirkt, dass die äusseren Hüllen anderes Licht ausstrahlen, als der Kern, und dass ein continuirlicher Uebergang von dem mittleren Theile des Spectrums, welches dem Kern und den Hüllen entspricht, zu den Enden des Spectrums, welche von den Hüllen allein herrühren, eintritt. Im Kern haben wir 1. die höchste Temperatur, 2. die grösste Dichte des Dampfes[2]), 3. vielleicht wegen der starken Dampfentwicklung auch höheren absoluten Druck, und endlich 4. reineren Dampf. Wenn alle diese Umstände, oder wenigstens einer, das Spectrum verändern, so muss sich das auf einen Blick im Bilde zeigen.

In Fig. 16 ist eine Photographie gegeben, welche Lockyer auf diese Weise von einem Gemisch von Calcium- und Strontium-Salz erhalten hat; man

1) Siehe dazu die Besprechung von A. Schuster, Rep. Brit. Ass, 1880, p. 258—298.

2) Siehe einige Bemerkungen über diesen Punkt: G. D. Liveing and J. Dewar, On sun-spots and terrestrial elements in the sun. Phil. Mag. (5) **16**. p. 401—408 (1883), siehe p. 405 u. ff.

sieht, dass sehr erhebliche Unterschiede zwischen dem mittleren und den Randtheilen des Spectrums vorhanden sind. Während einzelne Linien nur in der Mitte vorhanden sind, also nur bei höherer Temperatur, grösserer Dichte oder grösserer Reinheit entstehen, reichen andere bis an die Enden des Bildes, und in ihnen haben wir die Linien zu erkennen, welche unter den verschiedensten Bedingungen immer vorhanden sind. Dies sind offenbar die wichtigsten, die characteristischen Linien der betreffenden Substanz, die am leichtesten auftreten und am öftesten beobachtet werden. So giebt die Länge der Linien einen Maassstab für ihre Bedeutung ab.

Dabei ist allerdings zu erwähnen, was meines Wissens nicht genügend hervorgehoben worden ist, dass die Linien in der Mitte zum Theil auch ihren Ursprung der grösseren Dicke der emittirenden Schicht verdanken können, dass es zum Theil nur schwächere Linien sind, die in den äusseren Hüllen nicht

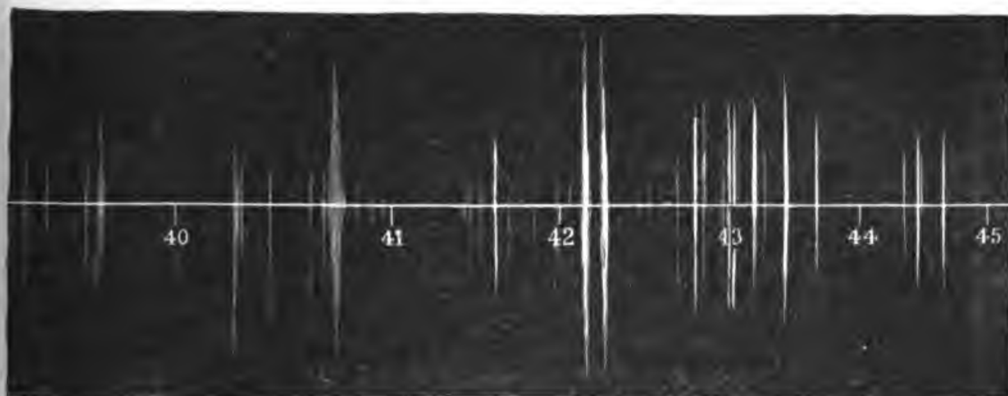


Fig. 16.

fehlen, sondern bei längerer Exposition auch hier sichtbar werden. Aber diese kurzen Linien haben überhaupt weniger Interesse, man will mit der Methode vor allem die langen Linien herausfinden.

In gleicher Weise kann man die Methode der langen und kurzen Linien bei vertical stehendem Bogen benutzen, um etwaige Unterschiede des Spectrums an der positiven und negativen Kohle zu finden, und es ist früher[1]) erwähnt, dass in dieser Weise Untersuchungen ausgeführt worden sind. Aber sie sind mit dem Concavgitter gemacht, welches für diese Methode ganz unbrauchbar ist, da jeder Punkt des Spaltes durch den Astigmatismus in eine Linie verwandelt wird, und so wieder eine Mischung der verschiedenen Theile des Spectrums eintritt. Die Methode lässt sich somit nur durch Prismen oder ebene Gitter befriedigend durchführen.

Etwas anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn man Funkenspectra beobachtet: steht etwa der Funke vertical, so wird man an beiden Enden der

1) Siehe Bd. 1, § 163—164.

Spectrallinien die Verhältnisse haben, die im Bogen in der Mitte auftreten, d. h. höchste Temperatur, grösste Dichte und Reinheit des Dampfes. Man wird daher in der Mitte, und von Pol zu Pol durchgehend, die langen Linien finden, an den Electroden allein die kurzen Linien.[1])

Diese Thatsache war übrigens schon sehr lange vor Lockyer bekannt. Wenn man ohne Collimator arbeitet, wie es z. B. Stokes noch machte, oder wenn der Funke dicht vor dem Spalt steht und das Collimatorrohr lang ist, erhält man ähnliche Erscheinungen, wenn auch weniger deutlich. So waren die kurzen Linien an den Electroden bemerkt und als dots[2]) oder tips[3]) bezeichnet worden, während Thalén[4]) sie mit Nadelspitzen vergleicht. Aber eine genauere Untersuchung und die Erkenntniss der Bedeutung der Erscheinung verdanken wir erst Lockyer, der auch vielfache Anwendung von derselben gemacht hat.

170. In einer ersten Arbeit[5]) maass er die Länge der Hauptlinien im sichtbaren Spectrum von Li, Na, Mg, Co, Ni, Al, Pb, Mn, Cd, Sn, Zn, Sr, Sb, Ba, und giebt Tabellen und Zeichnungen dafür. Dann untersucht er[6]) die Funkenspectra von Verbindungen und findet, dass neben den Banden der Verbindung die längsten Linien des Elementes sichtbar werden. Je leichter dissociirbar die Verbindung ist, desto kürzere Wellenlängen kommen zum Vorschein und die Zahl der erscheinenden Linien, oder die Länge der kürzesten erschienenen Linie kann als Maassstab für die Dissociation benutzt werden. So ergab sich z. B. für Bleisalze Folgendes: im Fluorid treten 11 Linien auf, im Chlorid 9, im Bromid 6, im Jodid 4, wenn die Bedingungen die gleichen sind. Mit der Temperatur oder der Stärke der Entladung ändert sich natürlich die Zahl der Linien. So schliesst Lockyer „With a low temperature only the longest lines of the metals are present. The other lines appear in the order of the length with each rise of temperature". Das gemischte Banden- und Linienspectrum der Verbindung verhält sich also ganz ebenso wie ein Linienspectrum mit dem Gemisch der langen und kurzen Linien, und in diesem Sinne sagt Lockyer, beide Spectra hätten ihre kurzen und langen Linien.

Weiter zeigt Lockyer, dass auch in Gemischen und Legirungen die Erscheinung besteht: hat man z. B. eine Legirung von Cu mit Spuren von Ag,

1) Ueber den Einfluss der Temperatur auf die Länge der Linien siehe auch W. N. Hartley: Researches on spectrum photography in relation to new methods of quantitative chemical analysis. Phil. Trans. **175**, I. p. 49—62 (1884).

2) Bd. I, § 95.

3) Bd. I, § 94.

4) R. Thalén, Nova acta Upsal. (3) **6**. (1868).

5) J. N. Lockyer, Researches in spectrum-analysis in connexion with the spectrum of the sun. Phil. Trans. **163**. p. 253—275 (1873). Siehe auch die ältere Arbeit: E. Frankland and J. N. Lockyer, Researches on gaseous spectra in relation tho the physical constitution of the sun, stars and nebulae. Proc. Roy. Soc. **18**. p. 79—80 (1869).

6) J. N. Lockyer, Researches in spectrum-analysis in connexion with the spectrum of the sun. No. II. Phil. Trans. **163**. p. 639—658 (1873), im Auszug Proc. Roy. Soc. **21**. p. 285—288 (1873).

so sind nur die allerlängsten Linien des Ag im Funken sichtbar; je reicher das Gemisch an Silber wird, desto kürzere Silberlinien werden erscheinen. Lockyer[1]) hat versucht, darauf eine quantitative Analyse zu bauen.

Dieselben Betrachtungen verwendet er weiter[2]), um in den Spectren der Elemente Verunreinigungen zu erkennen: wenn wir z. B. im Calciumspectrum Linien finden, die der Wellenlänge nach mit Strontiumlinien übereinstimmen, so werden wir berechtigt sein, sie als Strontiumlinien anzusehen, wenn es die längsten Linien des Sr sind, nicht aber, wenn es im Sr kurze Linien sind, und längere Linien fehlen. Derselbe Schluss wird auch zur Erkennung der chemischen Zusammensetzung der Sonne benutzt: von einzelnen linienreichen Elementen hatte man unter den Fraunhoferschen Linien nur einige wenige und nicht einmal die stärksten gefunden, und war daher in Zweifel geblieben, ob nicht zufällige Coincidenzen vorliegen, oder ob man aus den wenigen Linien auf die Anwesenheit des Elementes in der Sonne schliessen könne. Lockyer sagt, da die Sonne ein Gemisch aller Elemente ist, werden wir von einer Substanz, die nicht in grosser Menge vorhanden ist, nur die längsten Linien zu finden erwarten dürfen, und wenn sie sichtbar sind, können wir ruhig die Anwesenheit des Elementes annehmen, auch wenn zahlreiche kurze Linien fehlen.

Man wird aus diesen wenigen Proben der Anwendung der kurzen und langen Linien die Wichtigkeit der Methode erkennen. Leider ist diese Wichtigkeit nicht genügend anerkannt; ausser den ersten Messungen von Lockyer, die sich nur auf die wenigen genannten Elemente und auch nur auf den sichtbaren Theil des Spectrums beziehen, sind keine weiteren Messungen von irgend einer Seite unternommen worden. Das mag zum Theil daran liegen, dass das spectroscopische Studium, welches ja wesentlich durch die Einführung der Rowlandschen Gitter in den letzten 20 Jahren so sehr erblüht ist, mit Hülfe dieser Gitter, wenigstens der Concavgitter bei ihrer üblichen Aufstellung[3]), die Frage nicht behandeln kann. Aber es liegt hier wieder noch ein reiches Arbeitsfeld brach; ich bin überzeugt, dass ein genaueres Studium der kurzen und langen Linien uns viele wichtige Aufschlüsse verschaffen würde.

Vielleicht ist es nicht überflüssig, noch ausdrücklich hervorzuheben, dass die Länge der Linien, und damit ihre Bedeutung zur Characterisirung des Spectrums, nichts mit der Breite oder Helligkeit der Linien zu thun hat, was sehr häufig verwechselt wird. Im Allgemeinen werden freilich beide Charactere Hand in Hand gehen, aber es sind zahlreiche Fälle vorhanden, in denen kurze Linien sehr breit und hell sind, so dass sie im gewöhnlichen Spectrum als

---

1) J. N. Lockyer and W. Chandler Roberts, On the quantitative analysis of certain alloys by means of the spectroscope. Proc. Roy. Soc. **21**. p. 507—508 (1873). Siehe auch J. N. Lockyer, Researches in spectrum-analysis in connexion with the spectrum of the sun. No. III. Phil. Trans. **164**, II. p. 479—494 (1874).

2) Siehe die letztgenannte Arbeit und J. N. Lockyer, Researches in spectrum-analysis in connexion with the spectrum of the sun. No. IV. Phil. Trans. **164**, II. p. 805—813 (1874).

3) Dass auch eine andere Aufstellung möglich ist, ist im ersten Bande besprochen. Siehe § 452.

Hauptlinien erscheinen würden, während sie nach der Lockyerschen analysirenden Methode als „dots“ erscheinen, wenn es sich um Funkenspectra handelt. Ebensogut sind auch viele von den langen Linien relativ schwach.

171. Noch bei einer anderen Erscheinung, die auf den ersten Blick mit der besprochenen gar nichts zu thun hat, spielt die Länge der Linien eine wichtige Rolle. Es ist bekannt, dass im Bogen zahlreiche Linien Selbstumkehrung zeigen, d. h. in dem photographischen Negativ ist die Linie nicht schwarz, sondern hell, oder wenigstens von einer hellen Linie durchzogen. Diese Selbstumkehr beruht darauf, dass der heissere und dichtere Kern des Bogens von kühleren und weniger dichten Dämpfen desselben Materials umgeben ist. Diese Hülle muss also nach dem Kirchhoffschen Gesetz eine Absorption der Linien hervorbringen, welche sie selbst emittirt. Wenn die Hülle genau dieselben Linien emittirte, wie der Kern, so würden alle Linien umgekehrt erscheinen können, das Bogenspectrum würde so aussehen, wie das Sonnenspectrum. Das ist aber nicht der Fall, wie uns die kurzen und langen Linien Lockyers beweisen, die Hülle emittirt nur die Linien, welche bei hoher und niedriger Temperatur, bei grösserer und kleiner Dichte und Reinheit auftreten können, also die Hauptlinien oder die längsten Linien des Elementes. nur diese können daher die Selbstumkehr zeigen. Die Linien mit Selbstumkehr sind also bis zu einem gewissen Grade identisch mit den längsten Linien[1]).

Cornu[2]) hat wohl zuerst hervorgehoben, dass solche Linien eine besonders wichtige Rolle im Spectrum spielen, als er fand, dass sich diese Linien im Al und Tl zu Serien ordnen lassen, die der Wasserstoffserie analog gebaut sind. Er hatte damit die Enden der Serien dieser Elemente aufgefunden. Später haben die Untersuchungen von Kayser und Runge gezeigt, dass die am leichtesten umkehrbaren Linien der Alcalien ihre Hauptserie bilden, die schwerer umkehrbaren die erste Nebenserie. Auch bei anderen Elementen gehören die leicht umkehrbaren Linien zum grossen Theile zu denen, für die gesetzmässige Lage nachgewiesen ist. In den Spectren endlich, wo wir noch gar keine Gesetze gefunden haben, aber doch Spuren von Gesetzmässigkeiten entdeckt sind, betheiligen sich die umkehrbaren Linien sehr stark daran, wie ich[3]) mehrfach hervorzuheben Gelegenheit hatte.

Die Beobachtung der Selbstumkehr ist also von Wichtigkeit, da sie uns ähnliche Hülfsmittel giebt, wie die Länge der Linien. Aber die Lockyersche

---

1) Sie sind nicht ganz identisch, weil die Umkehrung noch von der Helligkeit der betreffenden Linie abhängt, die Länge nicht, und weil auch die Wellenlänge für die leichte Umkehrbarkeit von Bedeutung ist. (Siehe das Kapitel über das Aussehen der Linien.) Man kann also wohl sagen, die umgekehrten Linien sind lange Linien, aber nicht, die langen Linien kehren sich um.

2) A. Cornu, Sur les raies spectrales spontanément renversables et l'analogie de leur lois de répartition et d'intensité avec celle des raies de l'hydrogène. C. R. **100**. p. 1181—1188 (1885), J. de Phys. (2) **5**. p. 93—100 (1886). Siehe auch die ältere Arbeit: Sur le renversement des raies spectrales des vapeurs métalliques. C. R. **73**. p. 332—337 (1871).

3) Z. B.: H. Kayser, Ueber die Bogenspectren der Elemente der Platingruppe. Abh. Akad. 1897, siehe p. 41 u. 42.

Methode ist fruchtbarer, da sie die Linien nicht nur in zwei Klassen theilt, umkehrbare und nicht umkehrbare, sondern eine grosse Anzahl von Abstufungen giebt, welche sich durch die gemessene Länge zahlenmässig unterscheiden lassen.

B) Theoretisches.

a) *Folgerungen aus Kirchhoffs Gesetz.*

172. Nachdem so die Thatsachen über die Veränderlichkeit der Spectra besprochen sind, wollen wir uns zu den Versuchen ihrer Erklärung wenden. Wir sahen schon oben, dass Kirchhoff meinte, veränderte Dicke der emittirenden Schichten und veränderte Temperatur seien zur Erklärung genügend. Diese Auffassung ist von Zöllner weiter ausgeführt worden und Wüllner hat sich ihm angeschlossen; in seinen Händen ist aber schliesslich aus der Kirchhoffschen Idee etwas ganz anderes geworden.

Zöllner[1]) führt Folgendes aus: Nennen wir E_λ die homogene Lichtmenge, welche von der Flächeneinheit einer Gasschicht von der Einheit der Dicke ausgesandt wird, A_λ den Bruchtheil, welchen dieselbe Schicht von einfallendem Licht derselben Wellenlänge absorbirt, E die von einer Schicht der Dicke m emittirte Lichtmenge, so ist:

$$E = \frac{1-(1-A_\lambda)^m}{A_\lambda} E_\lambda = [1-(1-A_\lambda)^m]\, e,$$

wo e das entsprechende Emissionsvermögen des schwarzen Körpers bedeutet.

Benutzen wir für eine benachbarte Wellenlänge λ_1 die Zeichen E_1, A_{λ_1} und e_1, so ist das Verhältniss der Helligkeit beider Stellen

$$\frac{E}{E_1} = \frac{1-(1-A_\lambda)^m}{1-(1-A_{\lambda_1})^m} \frac{e}{e_1}.$$

Da nun A_λ und A_{λ_1} echte Brüche sind, so wird für grosse Dicke m

$$\frac{E}{E_1} = \frac{e}{e_1},$$

d. h. das Spectrum nähert sich dem continuirlichen des schwarzen Körpers. Zöllner meint, das müsse „nothwendig" so geschehen, dass die Linien sich bei zunehmender Helligkeit verbreitern und zusammenfliessen.

Ich will hier gleich einschalten, dass Zöllner ganz übersieht, dass A auch gleich 0 sein kann; ich komme darauf zurück.

Zöllner meint weiter, wie vermehrte Dicke müsste auch vermehrte Dichte wirken, da die Absorption nur von der Anzahl der getroffenen Theilchen abhänge, solange man die Wirkung „als unabhängig von dem Abstande der Theilchen betrachten kann". Beziehen wir daher die obigen Bezeichnungen nun auf eine Schicht von der Einheit der Dicke und Dichte, so erhalten wir für die Dichte σ das Verhältniss der Helligkeiten zweier benachbarter Stellen zu

---

1) F. Zöllner, Ueber den Einfluss der Dichtigkeit und Temperatur auf die Spectra glühender Gase. Ber. Sächs. G. d. W. **22**. p. 233 254 (1870), Pogg. Ann. **142**. p. 88—111 (1871).

$$\frac{E}{E_1} = \frac{1-(1-A_\lambda)^\sigma}{1-(1-A_{\lambda_1})^\sigma} \frac{e}{e_1}.$$

Da bei constanter Temperatur σ sich proportional dem Druck ändert, so folge daraus, dass mit zunehmendem Druck eine Verbreiterung der Linien eintreten müsse, welche allmählich in die Continuität des Spectrums übergeht.

Nimmt man zwei Spectrallinien λ_1 und λ_2, die bei mässiger Dicke und Dichte verschiedene Helligkeit haben, so wird mit gesteigerter Dicke und Dichte das Verhältniss sich ändern können. Wir können die Resultate, die Zöllner in dieser Beziehung ableitet, viel kürzer und klarer so aussprechen: da die Grenzwerthe, denen die Helligkeit aller Linien bei zunehmender Dicke zustrebt, die des schwarzen Körpers derselben Temperatur sind, so übersieht man leicht, dass die Linie die hellere werden muss, welche dem Energiemaximum im Spectrum des schwarzen Körpers näher liegt. Liegen daher beide Linien auf derselben Seite des Maximums, z. B. auf der Seite der kürzeren Wellen, so kann sich das Intensitätsverhältniss der Linien nur umkehren, wenn anfangs die Linie von grösserer Wellenlänge die schwächere ist, nie wenn sie schon anfangs die stärkere ist. Diese Thatsache hatte Zöllner noch übersehen, erst Schuster[1]) hebt sie hervor. Liegen dagegen die Linien auf der Seite der grösseren Wellenlängen vom Maximum, so ist es umgekehrt; liegen sie auf verschiedenen Seiten, so kann je nach ihrer Lage jede die stärkere werden. Da mit der Temperatur die Lage des Maximums sich verschiebt, so ersieht man ebenso leicht, dass bei grosser Dicke oder Dichte die Helligkeitsverhältnisse sich mit der Temperatur ändern können.

Man wird diesen Schlüssen zustimmen müssen, soweit sie sich nicht auf Verbreiterung der Linien und Continuirlichwerden des Spectrums beziehen, und wahrscheinlich hat Kirchhoff dieselben Schlüsse gezogen gehabt, wenn er in der oben[2]) angeführten Stelle sagt, aus seinem Satze ergäben sich Aenderungen der Intensitätsverhältnisse. Aber Zöllner thut noch einen Schritt weiter. Nachdem er darauf hingewiesen, dass die Intensität einer Linie über einen gewissen Schwellenwerth hinausgehen müsse, damit die Linie wahrnehmbar sei, und dass daher bei abnehmender Dicke oder Dichte der Schicht Linien verschwinden müssten, bis zuletzt nur die hellste übrig bleibt, will er auch den Uebergang von einer Spectralstufe zu einer andern, wobei sich das Spectrum vollständig ändert, auf diese Weise erklären. Da aber hierbei an Stellen, wo das eine Spectrum ein Maximum hat, bei unveränderter Dicke oder Dichte ein Minimum im andern Spectrum liegen kann, so erkennt Zöllner, dass er noch die Temperatur berücksichtigen müsse. Da das Emissionsvermögen $E = Ae$ ist, so kann E alle beliebigen Werthe annehmen, wenn A sich ändert. Zöllner sagt: „Die Werthe von A können bei stetiger Aenderung der Temperatur für dieselbe Wellenlänge ähnliche Maxima und Minima haben, wie sie solche für dieselbe Temperatur bei stetiger Aenderung der Wellenlänge factisch

1) A. Schuster, Rep. Brit. Ass. 1880, p. 276. 2) Siehe § 166.

besitzen und hierdurch die Erscheinung der discontinuirlichen Spectra erzeugen." — „Hieraus folgt, dass sich das Helligkeitsverhältniss zweier benachbarter Stellen des Spectrums durch Temperaturveränderungen umkehren und an Stelle des früheren Maximums ein Minimum auftreten kann."

173. Hasselberg[1]) beobachtet, dass ein Spectrum sich nicht wesentlich ändert, nicht linienreicher wird, wenn er die Dicke der strahlenden Schicht von 1 auf 50 vergrössert. Er meint, der Widerspruch gegen die Theorie von Zöllner könne nur aufgehoben werden, wenn man annimmt, im letzten Falle *sei* die Temperatur wesentlich niedriger gewesen. „Geht man nämlich von der Zöllnerschen Formel

$$E = [1 - (1 - A_\lambda)^\delta] \varepsilon$$

aus, — (hier bedeutet ε das Emissionsvermögen des schwarzen Körpers, δ die Dichte oder Dicke der Schicht) — so überzeugt man sich leicht, dass diese Intensität um so weniger durch eine Vergrösserung von δ beeinflusst wird, je höher die Temperatur ist.' Aus den beiden Ausdrücken:

$$\frac{\partial E}{\partial \delta} = - \varepsilon \log \text{nat} (1 - A_\lambda) (1 - A_\lambda)^\delta$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \delta \,.\, \partial A_\lambda} = \varepsilon (1 - A_\lambda)^{\delta - 1} [1 + \delta \log \text{nat} (1 - A_\lambda)]$$

folgt nämlich, dass $\frac{\partial E}{\partial \delta}$ mit A_λ wächst, so lange $A_\lambda < 1 - e^{-\frac{1}{\delta}}$, dagegen abnimmt mit wachsendem A_λ, wenn $A_\lambda > 1 - e^{-\frac{1}{\delta}}$. Da nun für eine gegebene Wellenlänge A_λ nur eine Function der Temperatur ist, die, von welcher Form sie auch sein mag, jedenfalls die Eigenschaft besitzen muss, mit der Temperatur innerhalb der durch ihre Natur bedingten Grenzen zu wachsen, so ersieht man, dass solange die Temperatur noch so niedrig ist, dass A_λ den Werth $1 - e^{-\frac{1}{\delta}}$ nicht erreicht hat, eine Vergrösserung der Dicke der strahlenden Schicht und eine Steigerung der Temperatur beide eine Vergrösserung von E bewirken, während für solche Temperaturwerthe, für welche A_λ den bezeichneten Werth überschritten hat, eine weitere Temperatursteigerung dem Einflusse der Vergrösserung von δ entgegen wirkt. Bei hohen Temperaturen muss demnach ein Spectrum erheblich weniger durch Veränderung der Dicke der strahlenden Schicht modificirt werden, als bei niedriger Temperatur."

174. Zöllner hat seine Anschauung nicht weiter ausgeführt, Wüllner aber hat sie zur Grundlage seiner gesammten spectroscopischen Anschauungen gemacht. Es sind dabei also zwei verschiedene Annahmen zu unterscheiden: die eine durchaus berechtigte, dass in einem Spectrum von bestimmter Spectralstufe sich die Intensitätsverhältnisse ändern können durch Aenderung der Dichte oder Dicke der Schicht; und die zweite ganz unberechtigte, das Absorptionsvermögen für eine Wellenlänge sei eine Function der Temperatur, welche Maxima und Minima besitzt.

1) B. Hasselberg, Untersuchungen über das zweite Spectrum des Wasserstoffs. Mém. acad. St. Pétersb. (7) **30.** Nr. 7 (1882).

Die Anschauungen von Wüllner sind von ihm in zahlreichen Abhandlungen entwickelt, von anderen angegriffen und von ihm vertheidigt worden. Trotz derselben und trotz der Darstellung in Wüllners Lehrbuch der Physik muss ich gestehen, dass seine Ansichten mir nicht ganz klar geworden sind; denn die Beobachtungen, die Wüllner mittheilt, scheinen mir oft seinen Worten zu widersprechen, und ich verstehe nicht, wie man beides in Einklang bringen kann. So ist eine beliebte Bezeichnung von Wüllner „der allmähliche Uebergang eines Spectrums in das andere.“ Ein solcher müsste nach der Hypothese in der That vorhanden sein in der Weise, dass, wenn man eine bestimmte Spectralstelle ins Auge fasst, und die Temperatur ändert, an dieser Stelle, wo etwa im Bandenspectrum ein Maximum liege, mit steigender Temperatur die Intensität langsam, dann plötzlich abnimmt, um bei noch höherer Temperatur etwa wieder mehr oder weniger plötzlich einen erheblichen Werth zu erhalten. An einer dicht daneben liegenden Stelle würden von der ersten ganz unabhängige Aenderungen eintreten, kurz das Spectrum würde bei verschiedenen Temperaturen ein ganz anderes sein können; im einfachsten Falle würden für benachbarte Stellen die Aenderungen des Absorptionsvermögens mit der Temperatur ähnliche sein, dann würden die Maxima im Spectrum wandern, und durch solche Verschiebung würde das Licht, welches erst in den Banden concentrirt ist, schliesslich in den Linien concentrirt sein. Davon ist aber bei den Beobachtungen selbstverständlich auch bei Wüllner keine Rede. Er beobachtet ganz richtig, dass Anfangs nur das Bandenspectrum zu sehen ist, welches dann allmählich verblasst, während immer mehr Linien des Linienspectrums auftreten, bis schliesslich sie allein übrig bleiben. Wie aber darin Wüllner eine Bestätigung seiner Ansichten finden will, ist mir völlig unverständlich.

Eine andere ebenso unhaltbare Idee von Wüllner ist es, dicke Schichten leuchtenden Gases zeigten das Bandenspectrum, dünne Schichten das Linienspectrum, und in Geisslerröhren entstehe daher das erstere durch Büschelentladung, wobei der ganze Inhalt des Rohres leuchte, letzteres durch Funkenentladung, wobei nur eine oder wenige Molecülreihen erregt werden; daher sei oft in der Capillare das Linienspectrum zu sehen, während in den weiten Theilen des Rohres das Bandenspectrum vorhanden sei. Alle Einwendungen dagegen, die sich aus der alltäglichen Beobachtung ergeben, dass man nämlich von der dünnsten Schicht bei passender Entladung das Bandenspectrum erhalten kann, andererseits von der dicksten Schicht, z. B. den Protuberanzen, das Linienspectrum, lässt Wüllner nicht gelten.

Wüllner hat nicht einen einzigen Anhänger[1]) seiner Ansichten gefunden und ich glaube daher, dass es keinen Zweck hat, wenn ich ausführlicher seine Arbeiten oder die Einwände dagegen bespreche; so will ich mich damit begnügen, nur noch die gesammte Litteratur zusammen zu

1) Wenn ich absehe von O. Schenk, Ueber Veränderlichkeit der Spectra glühender Gase. Zs. f. anal. Chem. 12. p. 386—390 (1873).

stellen.[1]) Nur ein Punkt verdient noch Erörterung, nämlich die schon von Zöllner gemachte Annahme, dass jedes discontinuirliche Spectrum sich bei genügender Dicke der Schicht in ein continuirliches verwandeln müsse. Wie schon oben bemerkt, setzt diese Behauptung voraus, dass für keine Wellenlänge das Absorptionsvermögen eines Dampfes gleich Null sei. Für alle Wellenlängen, für welche das Absorptionsvermögen gleich Null ist, muss aber auch bei unendlicher Dicke das Emissionsvermögen Null bleiben. Während Zöllner diesen Umstand gar nicht bedacht zu haben scheint, sagt Wüllner[2]) direct, es gebe keinen Dampf oder Gas, für welchen für irgend eine Wellenlänge das Absorptionsvermögen Null sei. Das scheint mir falsch. Trotz der enormen Dicke der strahlenden Schicht bei Protuberanzen und Nebeln zeigen sie kein continuirliches, sondern ein Linienspectrum, und beweisen somit, dass *ihre* Bestandtheile nur für einzelne Wellenlängen ein von Null verschiedenes Absorptionsvermögen besitzen.

Natürlich liegt darin noch kein strenger Beweis für die Unrichtigkeit der Wüllnerschen Annahme. Man kann immer noch sagen, die Protuberanzen und Nebel seien noch nicht dick genug. Ein Beweis wäre vielmehr erst dann geliefert, wenn man zeigen könnte, dass sie in den Linien wie ein schwarzer Körper von derselben Temperatur strahlen, dass die Intensitäten z. B. der Wasserstoffserie den Intensitäten der gleichen Wellenlängen im Energiespectrum des schwarzen Körpers gleich sind.

Auch im Laboratorium wird sich die Unrichtigkeit nur schwer nachweisen lassen, da wir für selective Absorption durch Dämpfe überhaupt keine Messungen haben. Nur ein solcher Versuch von Paschen[3]) ist mir bekannt:

---

1) A. Wüllner, Ueber die Spectra einiger Gase in Geissler'schen Röhren. Pogg. Ann. **144**. p. 481—525 (1871); Pogg. Ann. **147**. p. 321—353 (1872). — Einige Bemerkungen zu Herrn Goldsteins „Beobachtungen an Gasspectris". Berl. Ber. 1874, p. 755—761. — Ueber die Spectra der Gase. Pogg. Ann. **154**. p. 149—156 (1875). — Ueber allmähliche Ueberführung des Bandenspectrums des Stickstoffs in ein Linienspectrum. Berl. Ber. 1879, p. 171—207, auch Wiedem. Ann. **8**. p. 590—623 (1879). — Einige Bemerkungen zu den Mittheilungen der Herren Hasselberg und Goldstein. Wiedem. Ann. **17**. p. 587—592 (1882). — Ueber den Einfluss der Dicke und Helligkeit der strahlenden Schicht auf das Aussehen des Spectrums. Wiedem. Ann. **34**. p. 647—661 (1881). — Ueber den allmählichen Uebergang der Gasspectra in ihre verschiedenen Formen. Berl. Ber. 1889, p. 793—812, auch Wiedem. Ann. **38**. p. 619—640 (1889). — Die allmähliche Entwicklung des Wasserstoffspectrums. Berl. Ber. 1889, p. 1113—1119. — E. Goldstein, Beobachtungen an Gasspectris. Berl. Ber. 1874, p. 593—610, auch Pogg. Ann. **154**. p. 128—149 (1875). — Ueber das Bandenspectrum der Luft. Wien. Ber. **84**, II. p. 693—702 (1881), auch Wiedem. Ann. **15**. p. 280—288 (1882). — B. Hasselberg, Zur Spectroscopie des Stickstoffs. Mém. ac. St. Pétersb. (7) **32**. No. 15 (1885). — H. Ebert, Ueber den Einfluss der Dicke und Helligkeit der strahlenden Schicht auf das Aussehen des Spectrums. Erlanger Berichte 1887, p. 22—25, auch Wiedem. Ann. **33**. p. 155—158 (1888). — H. Kayser, Ueber den Ursprung des Banden- und Linienspectrums. Wiedem. Ann. **42**. p. 310—319 (1891). — Siehe auch A. Schuster, On our knowledge of spectrum analysis. Rep. Brit. Ass. 1880, p. 285. — H. Kayser, Artikel Spectralanalyse in Winkelmanns Handbuch der Physik. — Lecoq de Boisbaudran, C. R. **70**. p. 1090—1091 (1870).

2) A. Wüllner, Pogg. Ann. **147**. p. 321—353 (1872).

3) F. Paschen, Ueber die Emission der Gase. Wiedem. Ann. **50**. p. 1—39 (1894), siehe p. 31.

er hat die Absorption durch erhitzte Kohlensäure gemessen und zwar erstens in einer Emissionsbande; dabei zeigte sich, dass eine 7 cm dicke Schicht schon beinahe alles absorbirt, die Zunahme der Absorption bei einer 33 cm dicken Schicht sehr gering ist. Zweitens wurde die Absorption für Wellenlängen untersucht, welche keiner Emissionsbande entsprechen: die Absorption war wahrscheinlich Null für eine 33 cm dicke Schicht. Dass sie genau gleich Null sei, liess sich freilich nicht beweisen, denn dazu hätte man unendlich empfindliche Instrumente nöthig gehabt; es liess sich vielmehr nur zeigen, dass die Absorption weniger als ein Viertausendstel derjenigen in der Bande betrug, oder anders ausgedrückt: um die gleiche Menge zu absorbiren, welche eine 7 cm dicke Schicht von den Wellenlängen der Emissionsbande absorbirte, wäre für andere Wellenlängen eine Schicht von mindestens drei Kilometer Dicke nöthig gewesen.[1])

Mit der Behauptung, durch zunehmende Dicke der strahlenden Schicht allein lasse sich das Spectrum in ein continuirliches verwandeln, fällt natürlich auch die Behauptung, durch diesen Einfluss verbreiterten sich alle Linien. In einzelnen Fällen trifft dies zu, wenn nämlich die Emissions- oder Absorptionscurve der betreffenden Linie wenig steil abfällt, in anderen Fällen nicht.

b) Theorie der molecularen Stösse.

175. Es sind im wesentlichen noch zwei verschiedene Theorien aufgestellt worden, um die Erscheinung der Veränderlichkeit der Spectra zu erklären. Schuster[2]) hat sie die Theorie der molecularen Stösse und die Theorie der molecularen Combination genannt, während Lockyer[3]) sie als die „Glockentheorie" und die „Dissociationstheorie" bezeichnet.

Die Theorie der molecularen Stösse ist die ältere. Wenn wir, wie mehrfach erwähnt, beobachten, dass ein Spectrum von der Dichte des emittirenden Dampfes abhängt, sowohl in Bezug auf die Zahl der sichtbaren Linien als auch in Bezug auf ihr Aussehen, ihre Breite, so liegt es sehr nahe nach dem, was wir im vorigen Kapitel über die Entstehung des Lichtes besprochen haben, in der Veränderlichkeit einen Einfluss der Zusammenstösse der Molecüle zu sehen. Während der Zusammenstösse werden die Schwingungen der Atome erregt; die Dichte beeinflusst die Zahl der Zusammenstösse in der Zeiteinheit, oder besser gesagt das Verhältniss der Zeiten, in welchen das Molecel unter der Einwirkung äusserer Kräfte steht, zu der Zeit, in welcher es ganz frei ist. Anderes kann nicht durch die Dichte des Dampfes verändert werden, solange das Molecel in seinem Bau unverändert gedacht wird. Wenn wir ausser der Dichte die Temperatur steigern, so wird noch die Stärke der Stösse geändert, und auch damit geht eine Aenderung des

1) Siehe dazu auch K. Ångström, Ueber die Abhängigkeit der Absorption der Gase, besonders der Kohlensäure, von der Dichte. Drudes Ann. **6.** p. 163—173 (1901).

2) A. Schuster, Rep. Brit. Ass. 1880, p. 293.

3) J. N. Lockyer, Inorganic evolution, as studied by spectrum analysis. London 1900 bei Macmillan and Co. Siehe p. 20.

Spectrums Hand in Hand. Man wurde daher leicht auf die Vorstellung gebracht, dass die Art und Zahl der Stösse das Spectrum bedingen, und diese Auffassung wird verstärkt durch akustische Analogien. Wir wissen, dass z. B. eine Saite ganz verschiedene Klänge erzeugt auf verschiedenen Instrumenten, wo sie in verschiedener Weise angeregt wird, durch Streichen mit dem Bogen, durch Schlagen mit dem Hammer, durch Zupfen mit den Fingern, durch Reissen mit einem Stift; ferner ist in diesem Falle der Ort der Anregung von Einfluss auf die Ordnungszahl und Intensität der entstehenden Obertöne. Endlich wissen wir, dass die Stärke der Anregung von Einfluss ist, in dem Sinne, dass stärkere Anregung besonders die höheren Obertöne an Intensität wachsen lässt. Grade dieser letzte Fall findet eine gute Analogie bei den Spectren, wo wir finden, dass die höhere Temperatur mit den stärkeren Molecularstössen besonders die kürzeren Wellenlängen anwachsen lässt.

So lag denn die Hypothese nahe, dass wir es in den Dämpfen immer mit ein und demselben Molecel zu thun haben, welches aber je nach der Art und Stärke der Anregung bei den Stössen verschiedene Atomschwingungen zeigen kann. Eine besondere Stütze musste diese Auffassung in dem Umstande finden, dass auch solche Elemente, deren Dämpfe nach der chemischen Bezeichnung einatomig sind, also nicht weiter zerlegbar sind, verschiedene Spectra geben können, wie z. B. der Quecksilberdampf, von welchem wir ein continuirliches Spectrum, ein Bandenspectrum, und ein, vielleicht sogar zwei Linienspectra kennen.

176. Nach dieser Theorie kann man auch für möglich halten, dass das Spectrum einer Substanz sich durch Beimengungen ändere, dass das Spectrum des reinen Körpers verschieden sei von dem Spectrum desselben Körpers in einem Gemisch; man hat wirklich oft die Vermuthung ausgesprochen, der Zusammenstoss eines Molecels mit einem gleichartigen rege andere Schwingungen an, als der mit einem fremdartigen. Wenn eine solche Erscheinung einwandsfrei gefunden würde, so würde sie in der That eine gute Stütze für die Theorie der molecularen Stösse liefern.

Fälle der Art lassen sich in der That zahlreich anführen, sehr zweifelhaft ist es nur meistens, wie die Beobachtungen richtig zu deuten sind. Lecoq de Boisbaudran[1]) beobachtete z. B., dass ein Lithiumsalz in der Flamme die rothe Linie viel stärker giebt, als die orangefarbige; dasselbe gilt noch, wenn man den Funken nach einer verdünnten Lösung überschlagen lässt. Ist aber die Lösung sehr concentrirt, der Dampf also reicher an Lithium, so wird die rothe Linie schwächer, als die andere. Soll man daraus den Schluss ziehen, dass Zusammenstösse von Lithiummoleceln mit gleichartigen Moleceln das orangefarbige Licht stärker erregen, als die Zusammenstösse etwa mit Moleceln von Wasserdampf? Oder ist die Erscheinung nur auf Rechnung zum

1) Lecoq de Boisbaudran, Remarques sur quelques particularités observées dans des recherches d'analyse spectrale. C. R. **76**. p. 1263—1264 (1873).

Theil der grösseren Dichte des Dampfes und der daraus sich ergebenden grösseren Lichtstärke, zum Theil geänderter Temperatur zu setzen?

Ich will im folgenden ein Anzahl von Beobachtungen zusammenstellen, welche als gegenseitige Beeinflussung gedeutet worden sind. Es ist schon erwähnt, dass sowohl Mitscherlich[1]) als Gouy[2]) bemerkten, dass wenn man in Flammen chlorhaltige Dämpfe einführt, Salzsäure oder Chloroform, die Linien der gleichzeitig eingeführten Alcalien sehr schwach werden. Dasselbe bestätigte A. Smithells[3]). Hier kann man aber zweifellos nicht von einer Beeinflussung im vorliegenden Sinne reden, sondern das in der Flamme anwesende Chlor verhindert das Zerfallen des Metallsalzes bis zu einem gewissen Grade, oder es werden Chloride gebildet, so dass natürlich die Metalllinien nicht so stark auftreten können. Ausserdem wird die Temperatur der Flamme herabgesetzt, und auch dadurch die Intensität der Metalllinien geschwächt. — Miller[4]) sagt, dass man, um von Magnesiumsalzen die Metalllinien zu erhalten, Kochsalz zusetzen solle; auch hier ist die Wirkung zweifellos eine rein chemische, es wird eine reducirende Atmosphäre geschaffen und dadurch mehr Magnesium aus dem Salz abgespalten.

Dass die Kohlebanden im galvanischen Lichtbogen geschwächt werden, wenn man Metalle darin verdampfen lässt, ist schon mehrfach erwähnt worden[5]). Nicklès[6]) giebt fälschlich an, die Linien des Tl verschwänden in einer Flamme, wenn Na zugegen sei. Aehnliche Behauptungen stellt Palmieri[7]) auf. Tyndall[8]) beobachtet, dass, wenn man in den Bogen Ag und Tl bringe, im Wesentlichen nur letzteres sichtbar werde. Er erklärt es durch die Annahme, die erzeugte Wärme schmelze und verdampfe das Tl, für das Ag mit so viel höherem Siedepunkt bleibe nicht genug Wärme übrig. Diese Erklärung ist heute, wo die Temperatur des Bogens als die Sublimationstemperatur der Kohle erkannt ist, natürlich nicht mehr haltbar.

Für den Bogen ist noch eine Aeusserung Rowlands[9]) von Interesse; er sagt von einer vorläufig mit a bezeichneten seltenen Erde, ihr Spectrum werde durch Zufügung von Na oder K in den Bogen beeinflusst, indem die Intensität mancher Linien geändert werde, während andere unverändert bleiben. Dasselbe sei bekanntlich bei Zircon, Eisen und vielen anderen Elementen der Fall. „If this is considered as evidence of the existence of two elements, then the same evidence will apply to Fe and Zr.“

1) A. Mitscherlich, Pogg. Ann. **116**. p. 499—507 (1862).
2) A. Gouy, C. R. **85**. p. 439 - 442 (1877).
3) A. Smithells, The luminosity of gases. Phil. Mag. (5) **39**. p. 122—133 (1895), siehe auch: A. Smithells, H. M. Dawson and H. A. Wilson, Phil. Trans. **193** A. p. 89—128 (1899).
4) W. A. Miller, Chem. News **4**. p. 131 (1861).
5) Siehe Bd. I, § 167.
6) J. Nicklès, Note sur la raie spectrale du thallium. C. R. **58**. p. 132 (1864).
7) L. Palmieri, Rend. Acc. de Napoli. **20**. p. 232—233 (1882)*. Beibl. **6**. p. 877 (1882).
8) J. Tyndall, Effect of resistance in modifying spectra. Nat. **7**. p. 384 (1873).
9) H. A. Rowland, The separation of the rare earths, Johns Hopkins Univ. Circ. **13**. Nr. 112, p. 73—74 (1894), auch Chem. News **70**. p. 68—69 (1894).

Besonders oft ist der Einfluss anderer Elemente beobachtet worden bei den Versuchen, die Spectra für quantitative Analyse zu verwerthen oder bei der Bestimmung der Empfindlichkeit der spectroscopischen Reactionen. So findet Thudichum[1]), die Linien von K verschwänden beinahe in der Flamme, wenn Phosphorsäure eingeführt wird. Das ist offenbar analog dem oben erwähnten Fall von Mitscherlich und Gouy. Föhr[2]) giebt ähnliches für Li und K an. Für weitere ähnliche Notizen verweise ich nur noch auf Bonnaire[3]) und Schuler[4]).

Dass auch in Geisslerröhren die Spectra einzelner Gase sehr geschwächt oder vernichtet werden können durch die Anwesenheit anderer Gase, ist zur Genüge bekannt. Zuerst hat vielleicht Secchi[5]) darauf hingewiesen, dass neben N die Linien von O nicht auftreten, während H und N gleichzeitig sichtbar seien. Er sagt, das rühre davon her, dass diese Gase verschiedene Temperatur zum Leuchten brauchten.

Dann hat E. Wiedemann[6]) die Beeinflussung von H und N durch Hg, Na, J besprochen; er meint, die verschiedenen Gase betheiligten sich in verschiedenem Maasse an der Electricitätsleitung und leuchteten dem entsprechend verschieden. Hasselberg[7]) findet ähnlich, dass die Kohlebanden schwächer werden, wenn Na im Geisslerrohr erhitzt wird. Dann sind wieder die Untersuchungen über Empfindlichkeit der Reactionen in Gasgemischen zu erwähnen, die bereits im ersten Bande[8]) besprochen sind; als besonders auffallend sei von dort wiederholt, dass 0.05% A als Verunreinigung von He sichtbar sind, während erst 25% He neben A erkennbar werden. Dazu kommen noch neuere ähnliche Versuche von Ferry[9]), Lewis[10]), Heuse[11]), Goldstein[12]).

---

1) J. L. W. Thudichum, On the modifications of the spectrum of potassium which are effected by the presence of phosphoric acid, etc. Proc. Roy. Soc. **30**. p. 278—286 (1880).

2) Foehr, Ein Beitrag zur quantitativen Spectralanalyse. Chemiker Zt. **9**. p. 1013—1014 (1885).

3) E. Bonnaire, Recherches sur l'influence de quelques sels métalliques sur la visibilité du spectre du lithium. Thèse, Lille 1894, bei Delemar et Dubar.

4) W. Schuler, Versuche über die Empfindlichkeit der spectralanalytischen Reactionen. Inaug.-Dissert. Bonn 1901; auch Drudes Ann. **5**. p. 931—942 (1901).

5) A. Secchi, Sur la constitution de l'auréole solaire, et sur quelques particularités offertes par les gaz raréfiés, lorsqu'il sont rendus incandescents par les courants électriques. C. R. **70**. p. 79—84 (1870).

6) Siehe Bd. I, § 247.

7) B. Hasselberg, Ueber das Spectrum des Cometen Wells. Astron. Nachr. **102**. Nr. 2441. p. 259—263 (1882).

8) Siehe Bd. I, §§ 247—249.

9) E. S. Ferry, Photometric study of the spectra of mixtures of gases. Physic. Review **7**. p. 296—306 (1898).

10) P. Lewis, Ueber den Einfluss kleiner Beimengungen zu einem Gase auf dessen Spectrum. Drudes Ann. **2**. p. 447—458 (1900), auch Astrophys. J. **12**. p. 17—23 (1900).

11) W. Heuse, Ueber den Potentialgradienten in Gasgemischen. Verh. deutsche phys. Ges. **1**. p. 269—271 (1899).

12) E. Goldstein, Ueber die Spectra von Gasgemengen und von Entladungshüllen. Verh. deutsche phys. Ges. **2**. p. 110—112 (1900).

Auch bei Funkenspectren ist mehrfach darauf hingewiesen, dass die Stärke der Luftlinien mit dem Metall veränderlich ist; es scheint, dass sie desto schwächer werden, je flüchtiger das Metall ist.

Ich glaube nicht, dass ein einziger dieser Versuche zu dem Schlusse zwingt, dass die Schwingungen eines Molecels geändert werden durch Zusammenstösse mit fremden Moleceln, sondern dass es sich in allen diesen Fällen um chemische Wirkungen, um geänderte Art oder Vertheilung der electrischen Entladung oder um veränderte Temperatur handelt.

Gegen die gegenseitige Beeinflussung spricht auch sehr stark der Umstand, dass man von den verschiedenen Salzen desselben Metalls das gleiche Spectrum erhält, sowohl in Flammen, als im Bogen oder im Funken.

177. Sehr zahlreiche Beobachtungen und Bemerkungen finden wir wieder bei Liveing und Dewar. Sie wollen die Umkehrungserscheinungen studiren, indem sie in ein glühend gemachtes, vertical im Ofen stehendes Metallrohr Metalle oder Salze werfen und die Absorption des vom Boden des Rohres emittirten continuirlichen Spectrums durch die Metalldämpfe beobachten. Dabei finden sie z. B., dass die rothe Lithiumlinie 6103 umgekehrt sichtbar wird, wenn neben dem Lithium noch Natrium oder Kalium eingeführt wird. Da das Rohr mit Wasserstoff gefüllt ist, so kann die Wirkung des Na oder K nicht eine Reduction sein, und die Verfasser sagen[1]: „it seems highly probable that a very slightly volatile vapour may be diffused in an atmosphere of a more volatile metal, so as to secure a sufficient depth of vapour to produce a sensible absorption." Bei ähnlichen Beobachtungen über Magnesium finden Liveing und Dewar[2]), dass bei Gegenwart von Natrium eine unscharfe Linie 5300 umgekehrt sichtbar ist, bei Gegenwart von Kalium zwei unscharfe Linien bei 6580 und 6475. Diese Linien sollen nur in den Gemischen sichtbar sein, und da sie anderweitig nicht bekannt sind, so läge hier wirklich ein Fall von Beeinflussung vor.

Eigenthümliche Erscheinungen[3]) treten auf, wenn man den Lichtbogen in einem Block aus Kalk, Magnesia oder Kohle brennen lässt und darin Metalle verdampft. Lässt man dabei einen Strom von Wasserstoff ein, so wird das continuirliche Spectrum verstärkt, die Metalllinien aber werden schärfer und schwächer, ein Theil verschwindet. Später[4]) zeigt sich, dass auch Leuchtgas und Ammoniak ähnlich wirken. Liveing und Dewar sagen hierüber: „It is not at first sight easy to explain the action of the gas. Probably hydrogen is the chief agent in the case, for a mere current of air has no such effect.

1) G. D. Liveing and J. Dewar, On the reversal of the lines of metallic vapours. No. I. Proc. Roy. Soc. **27**. p. 132—136 (1878).

2) G. D. Liveing and J. Dewar, On the reversal of the lines of metallic vapours. No. II. Proc. Roy. Soc. **27**. p. 350—354 (1878).

3) G. D. Liveing and J. Dewar, On the reversal of the lines of metallic vapours. No. VI. Proc. Roy. Soc. **28**. p. 471—475 (1879).

4) G. D. Liveing and J. Dewar, On the circumstances producing the reversal of spectral lines of metals. Cambr. Proc. **4**, 5. p. 256—265 (1882).

The gas may act by helping to diffuse the metallic vapours, diminishing their density in the arc, and increasing it in the tubular part of the crucible without too much lowering the temperature. Hydrogen gas also maintains a reducing atmosphere, preventing the oxydation of the metallic vapour. It also forms compounds with some metals, notably with magnesium and the alcali metals, as well as with the carbon of the electrodes, which are probably all endothermic, and whether that be so or not, must affect the distribution of the temperature in the arc and tube. In the case of expanded bright lines, when they are not wholly swept out by the gas the effect is to diminish the wings, and as absorption does not begin at the wings this can only be by diminishing the range of emission, probably by diluting the metallic vapour. The amount of heat absorbed by such a small mass of gas will not lower the temperature much. Moreover a current of chlorine has usually the opposite effect to that of a current of hydrogen, increasing the strength of the bright lines, probably by assisting the volatility of the metals, and so increasing the quantity in the arc. That the explanation here offered of the action of hydrogen is correct, is borne out by the behaviour of mixtures of metals. Thus an alloy of zinc with a little lead gives far sharper and cleaner reversals of the lead lines than lead alone does."[1])

Ferner haben Liveing und Dewar beobachtet, dass Funken zwischen Magnesiumelectroden in einer Wasserstoffatmosphäre ein besonderes Bandenspectrum geben. Da eine Verbindung von Mg mit H nicht bekannt sei, wollen sie die Banden nicht direct einer solchen Verbindung zuschreiben, sondern einen Einfluss des Wasserstoffs annehmen. Das scheint mir nicht begründet, schon die Thatsache, dass es Banden sind, macht es wahrscheinlich, dass hier eine Verbindung vorliegt. — Sie sagen bei dieser Gelegenheit[2]): „We have independent evidence that mixtures which are not probably chemical compounds favour the production of certain vibrations which are not so strong or are not seen at all when the elements of those mixtures are taken separately. The remarkable absorptions produced by mixtures of magnesium with potassium and sodium above-mentioned belong to this class. We have not been able to obtain the emission spectra corresponding to these absorptions, but in the course of our observations on the arc we have frequently noticed that certain lines of metals present in the crucible are only seen or come out with especial brilliance when some other metal is introduced. This is the case with some groups of calcium lines which are not seen, or barely visible, in the arc in a lime crucible, and come out with great brilliance on the introduction of a fragment of iron, but are not developed by other metals such as tin."

Bald darauf[3]) finden dieselben Beobachter, dass bei Einführung von Mg

1) Siehe zu diesen Versuchen die Bemerkungen von J. N. Lockyer, Chemistry of the sun, London bei Macmillan & Co. 1887, p. 388 u. ff.

2) G. D. Liveing and J. Dewar, On the spectra of magnesium and lithium. Proc. Roy. Soc. **30**. p. 93—99 (1880), siehe p. 97.

3) G. D. Liveing and J. Dewar, On the reversal of the lines of metallic vapours. No. VIII. Proc. Roy. Soc. **32**. p. 402—405 (1881).

in den Bogen zahlreiche Linien von Eisen und Chrom umgekehrt werden; „the magnesium seems to supply a highly reducing atmosphere, and to some extent carry with it the iron vapour."

In einer weiteren Abhandlung stellen Liveing und Dewar[1]) alle ihre Beobachtungen über Einfluss fremder Beimischungen zusammen und fügen neue hinzu. Hier sagen sie, in den Metallspectren seien oft Linien vorhanden, die nur manchmal aufblitzen, aber durch Zufügung anderer Metalle sehr hell werden. „In such cases the metals put into the arc can hardly be supposed to increase the resistance or the temperature, but they may assist the volatilisation of each other, and may also act by reduction, and so by increasing the incandescent mass strengthen the weaker lines. Chlorides, however, which seem to have the effect of helping the volatilisation and diminishing the resistance so that the arc can be drawn out to greater length, usually sweep out the fainter lines. In many cases when a fragment of a metal is dropped into the crucible brilliant lines, hitherto unrecorded, come out for a short time and quickly die out. It is hardly possible in such cases to say without prolonged observations whether these lines belong to the newly introduced metal or to some of those previously put in and developed by the presence of the new metal."

178. Liveing und Dewar sind diejenigen, welche sich am eingehendsten mit der vorliegenden Frage beschäftigt haben; aber auch andere haben sie gelegentlich gestreift. Es ist schon erwähnt worden, dass Lockyer gefunden hat, dass sowohl in Verbindungen eines Metalles als in Mischungen mit anderen nur die längsten Linien des Elementes erscheinen. Lockyer sagt daher[2]), durch die Anwesenheit fremder Moleceln würden die Schwingungen eines Molecels gedämpft. Mir scheint, dass diese Auffassung im Allgemeinen nicht berechtigt ist, sondern dass durch die geringere Menge des Dampfes die Emission vermindert wird, und dadurch die schwächeren Linien einfach unsichtbar werden. In allen Fällen passt freilich diese Erklärung nicht. So führt Schuster[3]) die oben erwähnte Beobachtung von Lecoq an, dass Li in der Flamme die rothe Linie gebe, im starken Funken die orangefarbige viel stärker wird als die rothe, in der verdünnten Lösung aber wieder nur die rothe Linie sichtbar ist.

In diesem Falle können wir sicher nicht die Schichtdicke allein, ohne Temperaturänderung, für die Umkehrung der Intensitätsverhältnisse verantwortlich machen, da die stärker werdende Linie kleinere Wellenlänge hat.[4])

---

1) G. D. Liveing and J. Dewar, On the disappearance of some spectral lines and the variations of metallic spectra due to mixed vapours. Proc. Roy. Soc. **33**. p. 428—434 (1882). Siehe auch mehrere Bemerkungen in: Investigation on the spectrum of magnesium. Proc. Roy. Soc. **32**. p. 189—203 (1881).

2) J. N. Lockyer, Studien zur Spectralanalyse. Leipzig bei Brockhaus 1879. p. 126.

3) A. Schuster, The teachings of modern spectroscopy. Proc. Roy. Instit. **9**. p. 493—507 (1882), und Rep. Brit. Ass. 1880. p. 291.

4) Siehe § 172.

Schuster schliesst sich daher der Annahme an, dass fremde Moleceln andere Schwingungen hervorrufen können. Er sagt[1]: „It is exceedingly likely that the forces acting between two molecules when they are in close proximity to each other are partly due to, or at least modified by the vibrations of the molecules themselves. Such vibrations must, as in the case of sound, produce attractive and repulsive forces and vibrating molecules will affect each other in a similar way as two tuning-forks would. Now, if the forces due to vibrations play any important part in a molecular encounter, the spectroscope will, I fancy, give us some information. If two molecules of the same kind encounter, the periods of vibration are the same, and the forces due to vibration will remain the same during, perhaps, the whole encounter. If two dissimilar molecules encounter, the relative phase of the vibrations, and hence the forces, will constantly change. Attraction will rapidly follow repulsion, and the whole average effect will be much smaller then in the case of two atoms of the same kind. — When a body loses energy by radiation, that energy is restored during an encounter, the way in which this energy is restored will profoundly affect the vibrations of the molecule, and hence the observed spectrum. I have endeavoured by means of theoretical considerations, or speculations, as you may perhaps feel inclined to call them, to lead you on to an experimental law which I believe to be of very great importance. The spectrum of a molecule is in fact variable at any given temperature, and changes if the molecule is surrounded by others of different nature. Placing a molecule in an atmosphere of different nature without change of temperature produces the same effect as would be observed on lowering of temperature.“

Diesem Schlusse kann ich nicht unbedingt zustimmen. Es handelt sich bei dem Beispiel des Li, von welchem Schuster ausgeht, um Funkenspectra, und wir wissen von den Vorgängen in solchen und ihren Temperaturverhältnissen so wenig, dass sich gar nicht übersehen lässt, ob nicht in dem Funken einer verdünnten Lösung wirklich die Temperatur eine andere ist, oder wie wir vielleicht besser sagen, ob nicht die Bedingungen der Entladung geändert sind. Im Sinne Schusters müsste man auch alle die Erscheinungen, welche in gemischten Gasen eintreten, und welche ja in der That darin bestehen, dass alle Gase schwächer strahlen, als sie es thun würden, wenn sie allein gegenwärtig wären, auf den Einfluss der anders gearteten Stösse schieben. In solchen Fällen aber, wo die Gase in Geisslerschen Röhren eingeschlossen sind, kann es wohl nicht zweifelhaft sein, dass durch Beimischungen das Potentialgefälle und die Temperatur geändert wird.

Auch Hartley[2]) spricht sich für die Einwirkung anderer Moleceln aus: er will die im Kohlebogen auftretenden Banden, welche von Liveing und

---

1) A. Schuster, The teachings of modern spectroscopy. Proc. Roy. Inst. **9**. p. 505 (1881).

2) W. N. Hartley, On variations observed in the spectra of carbon electrodes, and on the influence of one substance on the spectrum of another. Proc. Roy. Soc. **55**. p. 344—349 (1894).

Dewar wohl zuerst entschieden als von einer Verbindung von C und N herrührend erkannt worden sind und welche daher Cyanbanden genannt werden, nicht als solche gelten lassen, da sie von Cyaniden nicht erzeugt werden. Er giebt aber zu, dass zu ihrer Erzeugung N gegenwärtig sein müsse, und meint, es läge hier vielleicht ein solcher Fall von Beeinflussung vor: die Kohle erzeuge die Banden, aber nur unter der Anregung von Stickstoff. Hartley giebt noch einige weitere Beispiele: die Knallgasflamme zeigt bei 30 Minuten Exposition nur zwei Banden des Wasserdampfs. Wird aber etwas Schwefel in die Flamme gebracht, so erscheinen neben Schwefelbanden weitere des Wasserdampfs, die sehr stark sind. Aehnlich scheint das Bandenspectrum von Magnesium und Calcium das Wasserspectrum zu verstärken.

Foley[1]) will ebenso das Cyanspectrum durch einen Einfluss des N auf Kohle erklären, und sagt, auch Schwefel beeinflusse das Kohlespectrum. „S seemed to tend to equalize the band spectrum, somewhat diminishing the intensity of the lines on the side of the bands next the heads, and strengthening the weaker lines on the more refrangible side."

179. Es haben sich somit eine ganze Anzahl von Beobachtern für die Veränderlichkeit des Spectrums eines Elementes unter der Einwirkung anderer Moleceln ausgesprochen, ohne eine chemische Einwirkung, d. h. eine Veränderung des emittirenden Molecels, anzunehmen. Trotzdem halte ich diese Annahme nicht für erwiesen: fast in allen angeführten Beispielen kann man auch andere Veränderungen entweder nachweisen oder vermuthen: sobald es sich um den Funken oder den Bogen handelt, kann durch Einführung einer neuen Substanz der Widerstand vergrössert oder verkleinert und dadurch die Temperatur geändert werden; es kann die Electricitätsleitung und damit das Leuchten einem Dampfe durch einen besser leitenden entzogen werden; es können reducirende oder oxydirende Atmosphären geschaffen werden, welche chemisch einwirken; es können durch die Entwicklung erheblicher Dampfmengen oder Einleitung von Gasen rein mechanisch andere Vertheilungen des emittirenden Dampfes in der Lichtquelle eintreten.[2]) Alle diese Veränderungen, welche ja übrigens von Liveing und Dewar selbst auch angeführt werden, können das Spectrum beeinflussen auf chemischem Wege oder durch Temperaturänderung. Wenn auch die Erklärung in manchen Fällen grosse Schwierigkeit machen dürfte, z. B. für die Linien des Magnesiums, die nur bei Gegenwart von Natrium oder Kalium auftreten, so kann ich doch an einen weitgehenden Einfluss fremder Moleceln aus dem Grunde nicht glauben, weil dann unsere Spectra noch viel veränderlicher sein müssten, als sie es in Wahrheit sind. Weiter hat die Erfahrung gelehrt, dass, je genauer ein Spectrum untersucht wird, desto mehr ein grosser Theil der Anfangs angenommenen Veränderlichkeit verschwindet. Ich habe schon oben angeführt, dass Liveing und

1) A. L. Foley, Arc spectra. Phys. Review 5. p. 129—151 (1897).

2) Siehe die analogen Ausführungen von J. N. Lockyer, Chemistry of the sun, London bei Macmillan & Co. 1887, p. 388 u. ff.

Dewar Anfangs fanden, dass das Spectrum des Magnesiums sehr verschieden sei je nach der Art, wie es erzeugt wird; aber je genauer sie es untersuchten, desto mehr fanden sie, dass sich schliesslich fast alle Linien unter allen Bedingungen erzielen lassen, soweit es sich nicht um die Bildung von chemischen Verbindungen unter bestimmten Bedingungen handelt. Oder nehmen wir als zweites Beispiel die Spectra der Alcalien, welche sowohl sehr einfach als auch sehr genau bekannt sind. Mit Ausnahme der grösseren oder geringeren Intensität der kleineren Wellenlängen, welche wohl nur durch die Temperatur bedingt ist, hat noch niemand Veränderungen des Spectrums beobachtet, die durch Gegenwart anderer Moleceln hervorgebracht wären. So glaube ich, wird auch in den übrigen Fällen, wo wir die Bedingungen für das Auftreten oder Verschwinden einzelner Linien noch nicht erkannt haben, sich später ein genügender Grund für die Erscheinung angeben lassen, ohne dass man zu der vorliegenden Hypothese greift.

Ich will damit nicht behaupten, dass eine Beeinflussung unmöglich wäre; schon das früher angeführte Analogon der Saite spricht für die Möglichkeit. Namentlich die moderne Auffassung, dass wir es mit bewegten Ionen oder sich bewegenden Electronen zu thun haben, legt es sehr nahe, an eine gegenseitige Beeinflussung durch electrodynamische Wirkung oder Induction zu denken. Es fragt sich nur, wie weit man diese Annahme ausdehnen soll, und da möchte ich sie so viel wie möglich beschränken. Ich glaube, dass jedes Molecel nur eine ganz beschränkte Anzahl verschiedener Wellenlängen emittiren kann, und dass diese im Allgemeinen, wenn die Anregung stark genug ist, d. h. die Temperatur hoch genug oder der Funke von passender Art, alle erscheinen, dass also im Wesentlichen das Spectrum nur von der Temperatur bedingt ist, indem durch sie in bescheidenen Grenzen Aenderungen der Intensität auftreten. Ganz sicher aber halte ich ès für ausgeschlossen, dass so fundamental verschiedene Schwingungen, wie sie den Linien- und Bandenspectren entsprechen, durch dasselbe Molecel erzeugt werden könnten je nach der Art der Anregung.

180. Aus neuester Zeit ist eine sehr interessante Beobachtung von Crew[1]) zu erwähnen, welche gleichzeitig zeigt, wie vorsichtig man in der Erklärung der Spectralerscheinungen sein muss. Crew findet, dass wenn man den Bogen in Wasserstoff erzeugt, einzelne Metalllinien erheblich geschwächt werden, während andere ganz unverändert bleiben, wieder andere sich verstärken. Namentlich die Linien ändern sich, welche im Funkenspectrum desselben Metalls im Vergleich zum Bogen verstärkt werden. Crew untersucht so das Spectrum von Magnesium, Zink und Eisen; bei letzterem treten eine ganze Anzahl neuer Linien auf. Die Anhänger der „Glockentheorie" werden geneigt sein[2]),

1) H. Crew, On the arc-spectra of some metals as influenced by an atmosphere of hydrogen. Astrophys. J. **12** p. 167—175 (1900).

2) Einen solchen Schluss ziehen z. B. G. D. Liveing and E. Dewar, Proc. Roy. Soc. **32**. p. 203 (1881), wo sie sagen: „It is possible then that the atmosphere may, besides the resistance it offers to the discharge, in some degree affect the vibrations of the metallic particles."

in dieser Beobachtung eine gute Bestätigung ihrer Ansicht zu finden; aber zum Theil dieselbe Wirkung erhält man nach Hemsalech und Schenk (§ 118) im Funkenspectrum durch Einschalten einer Selbstinduction, d. h. durch Veränderung der electrischen Einwirkung. Dabei werden viele für den Funken characteristische Linien beseitigt. In diesem letzten Fall wissen wir, dass nur die veränderte Entladung, die Entstehung schwach gedämpfter langsamer electrischer Schwingungen das Spectrum ändert; werden wir nicht zweckmässig annehmen, dass auch bei Crews Versuchen direct die Vorgänge im Bogen und erst dadurch indirect das Spectrum verändert sind, auch wenn wir nicht wissen, was sich im Bogen geändert hat?[1])

c) *Dissociationstheorie.*

181. Sowohl die Annahmen von Zöllner und Wüllner, als auch die Theorie der molecularen Stösse betrachten das Molecel als unveränderlich. Aber sie sind beide nicht im Stande, die grösseren Veränderungen im Lichte, welches von demselben chemischen Elemente unter verschiedenen Bedingungen emittirt wird, zu erklären, während sie wohl über kleinere Veränderungen, die ausschliesslich die Intensitätsverhältnisse betreffen, Auskunft geben können. Man muss sich daher nach einer weiteren Theorie umsehen, welche Veränderungen des Molecels oder seiner Theile, der Atome, annimmt. Diese Dissociationstheorie ist vor allem von Lockyer verfochten worden: der grössere Theil seiner zahllosen spectroscopischen Arbeiten und Bücher aus den letzten 25 Jahren verfolgt das Ziel, die Dissociation der Elemente bei Laboratoriumsversuchen und in den Himmelskörpern nachzuweisen und alle Veränderungen der Spectra darauf zurückzuführen. Lockyer hat im Ganzen sehr wenig Anhänger seiner Anschauungen gefunden: das liegt wahrscheinlich besonders daran, dass neben den zahllosen Versuchen, welche er als Stütze heranzieht, sich eine nicht geringe Anzahl von Schlüssen befindet, welche in der That unhaltbar sind, welche theils durch die zur Zeit ihrer Aufstellung ungenügenden Kenntnisse, zum Theil durch zweifellos falsche Deutung der Beobachtungen sich erklären lassen. So haben seine Gegner meist leichtes Spiel gegen einen beträchtlichen Theil seiner Gründe gehabt, und dabei ist dann übersehen worden, dass einzelne andere Erscheinungen sich seiner Erklärung vortrefflich anpassten und auf andere Weise sich sehr schwer oder gar nicht verstehen liessen. Ganz besonders in neuerer Zeit haben sich viele Erscheinungen gefunden, welche nach meiner Meinung unzweifelhaft auf eine sehr grosse Veränderlichkeit des Molecularbaues schliessen lassen, und der Lockyerschen Theorie, wenn auch vielleicht nicht in dem Umfange, wie Lockyer es annimmt, einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit geben. Auf jeden Fall scheint mir, dass die Wissenschaft es dankbar anerkennen sollte, dass Lockyer

1) Eine ausführliche Discussion der möglichen Aenderungen und einen Versuch, die verschiedenen Wirkungen zu trennen, findet man bei O. H. Basquin, The spectrum of hydrogen given by the metallic arc of tin, copper, silver, etc. Astrophys. J. **14.** p. 1—16 (1901).

mit unermüdlicher Energie auf immer neue Weise Beobachtungsmaterial herbeigeschafft hat; wenn auch ein Theil davon sich nicht bewährt hat, so bleibt genug des Werthvollen übrig für die Arbeit eines Menschenlebens.

182. Dass die grösste Veränderung, welche wir im Spectrum eines Elementes beobachten, der Uebergang vom Bandenspectrum zum Linienspectrum, *nur* durch eine Veränderung im Molecel erklärt werden könne, haben Plücker und Hittorf als selbstverständlich betrachtet, wenn sie auch freilich annehmen, die Aenderung bestehe nur in einer anderen Anordnung der Atome. Aber schon Ångström und Thalén, nachdem sie die Idee fallen gelassen haben, die Bandenspectra rührten immer von Verbindungen her, setzen dafür allotrope Modificationen, und führen als Beispiel Sauerstoff und Ozon an, also einen Fall, in welchem das Molecel eine verschiedene Anzahl von Atomen enthält.

Die Ansicht, das Linien- und das Bandenspectrum seien ganz verschieden, ist, soviel mir bekannt, ausschliesslich von Wüllner bekämpft worden. Aber der Unterschied zwischen den beiden Arten von Spectren ist so in die Augen springend und fundamental, dass es unverständlich erscheint, wie man den allmählichen Uebergang aus dem einen in das andere hat annehmen können. Durch zwei Beobachtungen in den letzten Jahren ist dieser Unterschied noch augenfälliger geworden: die Linien der Linienspectra verändern ihre Wellenlänge, wenn man den Dampf einem Druck unterwirft, die Linien rücken alle nach Roth; die Linien der Bandenspectra bleiben aber vom Druck unbeeinflusst an ihrer Stelle. Ganz ebenso differenzieren sich beide Linienarten bei dem Zeeman-Phänomen: im Magnetfeld spalten sich die Linien der Linienspectra in verschiedenartiger Weise, die der Bandenspectra bleiben unverändert.

Der fundamentale Unterschied zwischen Linien- und Bandenspectra ist der, dass erstere vom Atom, letztere vom Molecel erzeugt werden. Dieser Schluss, der ungemein häufig gezogen worden ist, scheint mir ganz selbstverständlich, und beruht auf der Beobachtung der Verbindungsspectra. Die Verbindung eines Metalles, z. B. das Kupferchlorid, ist offenbar durch das Verbindungsmolecel characterisirt, nicht durch das Atom, welches darin steckt. Wenn wir daher finden, dass eine solche Verbindung uns ein besonderes Spectrum liefert, während bei anderer Erregungsart alle Salze uns ein anderes, aber immer identisches Spectrum, das Linienspectrum des Cu, liefern, so ist es selbstverständlich, dass im zweiten Falle das allen Salzen allein gemeinsame Cu-Atom das Spectrum erzeugt, im ersten Falle aber die besondere Verbindung, das Molecel, maassgebend ist.

Bei den Verbindungsspectren also liegt es klar zu Tage, dass das besondere Spectrum an die Existenz des besonderen Molecels gebunden ist.[1] Wenn wir aber dann weiter das Aussehen der Spectra ins Auge fassen und finden,

1) Die Gründe, die es mir unmöglich erscheinen lassen, die Verbindungsspectra dem chemischen Process der Bildung oder Zerstörung einer Verbindung zuzuschreiben, habe ich im vorigen Kapitel besprochen.

dass die Verbindungen immer die viel complicirter und nach ganz anderen Gesetzen gebauten Bandenspectra geben, so liegt es sehr nahe anzunehmen, das Bandenspectrum sei eben an den complicirteren Molecularbau gebunden. Wenn ein Element neben dem dem Atom entsprechenden Linienspectrum auch ein Bandenspectrum geben kann, werden wir also auch hier einen complicirteren Bau, ein Atomaggregat oder ein Molecül annehmen.

Mir ist nur eine abweichende Ansicht bekannt, welche von Hartley[1]) ausgesprochen ist. In jedem Bandenspectrum sind die Kanten am hellsten; wenn wir daher die Lichtstärke des Spectrums schwächen, z. B. indem wir immer weniger von dem betreffenden Dampf erzeugen, oder auch indem wir lichtschwächere Apparate nehmen, so bleiben schliesslich die Kanten übrig, die dann wie Linien erscheinen, welche nach einer Seite unscharf sind. So hat z. B. Swan die Kohlebanden als Liniengruppen beschrieben, und derselbe Irrthum ist noch oft vorgekommen. Hartley meint nun aber, in dieser Weise könnten überhaupt Linien der Linienspectra entstehen. Er führt als Beispiel das Spectrum des Silbers an; dessen stärkste Linien sind 3382 und 3280, die auftreten, sobald nur die geringsten Spuren von Silber vorhanden sind, und welche daher z. B. in den Bogenspectren der meisten Metalle als Verunreinigung sichtbar werden. Hartley hat in der Knallgasflamme bei Ag ein Bandenspectrum gefunden: er sagt, wenn die Dampfmenge abnimmt, ziehen sich diese Banden auf die Kanten zurück, und schliesslich bleiben nur die beiden hellsten Kanten als Linien zurück und das seien eben jene beiden Hauptlinien des Silbers. „Thus we see how line spectra are related to band spectra, and that there is really no difference between the constitution of the matter which enters into the vapours of metals and metalloids.“

Ich habe jenes Bandenspectrum nie gesehen, und ich weiss nicht, wie genau eine Messung Identität zwischen den Kanten und diesen Linien ergeben hat. Aber ich möchte die Berechtigung des Schlusses und die Identität beider auf alle Fälle bestreiten. Ich habe das Silberspectrum im Bogen photographirt, wo die Dampfmenge gewaltig gross ist, viel grösser jedenfalls, als in Hartleys Flamme. Aber ich habe nie eine Spur von Banden entstehen sehen, sondern die Linien bleiben solche, werden breiter, kehren sich um, aber stets als einzelne Linien. Ich bin also überzeugt, dass es sich nur um zufällige mehr oder weniger genaue Coincidenz zwischen den Silberlinien und den Kanten der Silberbanden handeln kann, dass aber weder in diesem Falle, noch sonst jemals wirkliche Linien eines Linienspectrums als Reste eines Bandenspectrums betrachtet werden dürfen.

Erwähnt sei noch eine Arbeit von Moreau[2]), die mir indessen unklar geblieben ist. Auf Grund einer Theorie über Wechselwirkung zwischen Aether

1) W. N. Hartley, Flame spectra at high temperatures. Part. I. — Oxy-hydrogen blowpipe spectra. Phil. Trans. **185** A. p. 161—212 (1894). Siehe p. 167. — Auch Rep. Brit. Ass. 1894 p. 610—611.

2) G. Moreau, De la périodicité des raies d'absorption des corps isotropes. C. R. **119**. p. 422—425 (1894).

und Materie zieht er den Schluss: in einem isotropen Körper, der nur ein System materieller Molecelen enthält, müssen zwei Fortpflanzungswellen möglich sein. Die eine giebt Banden mit anomaler Dispersion, die sich aber auch auf feine Linien mit normaler Dispersion reduciren können; die andere giebt schwächere, aber zahlreichere und periodisch vertheilte Linien. — Soll das *Linien-* und Bandenspectra bedeuten?

Wenn wir höhere Temperaturen oder stärkere Entladungen einwirken lassen, so ändern sich die Spectra der Verbindungen und die Bandenspectra der Elemente in ganz analoger Weise, worauf zuerst Lockyer hingewiesen hat: bei den Bandenspectren der Verbindungen treten zu den Banden die *längsten* Linien des Metalles hinzu, sie werden allmählich stärker und ihre Anzahl wächst, während in demselben Maasse die Banden verblassen und in der Reihenfolge zunehmender Stärke unsichtbar werden, bis schliesslich nur das Spectrum des Metalles übrig ist, wenn alle Verbindungsmoleceln dissociirt sind. Beim Bandenspectrum des Elementes kommen ebenfalls zu den Banden erst nur die längsten Linien des Linienspectrums hinzu, ihre Zahl und Stärke wächst, während die Banden verblassen, bis schliesslich das reine Linienspectrum übrig bleibt. Dann sind offenbar alle zusammengesetzten Moleceln in einfachere dissociirt worden. Dass der Uebergang in beiden Fällen nicht ein plötzlicher bei einer bestimmten Temperatur oder Entladungsstärke eintretender ist, rührt zweifellos davon her, dass die Moleceln sich, entsprechend den Anschauungen der kinetischen Gastheorie, mit sehr verschiedenen Geschwindigkeiten bewegen, daher sehr verschieden starke Stösse erfahren, und daher ein Theil der Moleceln dem mittleren Zustand voraus ist, ein anderer Theil aber zurück ist. Dadurch wird jeder Uebergang continuirlich gemacht, statt sprungweise zu sein.

Wenn wir nun finden, dass ausser dieser fundamentalen Aenderung noch kleinere fort und fort stattfinden, so ist es, wie Lockyer mit Recht sagt, nur logisch, auch diese anderen Aenderungen demselben Grunde zu zu schreiben. Der Einwand, dass weitere Zerlegungen, wenn das Molecel einmal in seine Atome zerfallen sei und damit das Bandenspectrum in das Linienspectrum übergegangen ist, nicht möglich seien, hält nicht Stich, denn danach könnte der einatomige Quecksilberdampf und andere überhaupt nur ein Spectrum geben; wir müssen hier eben unterscheiden zwischen dem chemischen Atom, d. h. der kleinsten Menge, welche bei unseren Temperaturen bei allen bekannten chemischen Processen ungetheilt bleibt, und den physikalischen Atomen, noch viel kleineren Theilen, aus denen in beliebig grosser Zahl wir das chemische Atom zusammengesetzt denken müssen.

Uebrigens ist ja auch rein chemisch die vielfache Veränderlichkeit des Molecels für zahlreiche Elemente wohl bekannt; sie äussert sich in dem Vorkommen allotroper Modificationen, deren man von Jahr zu Jahr immer mehr kennen lernt, in variabler Dampfdichte, in variabler Atomwärme. Es ist recht bezeichnend, dass die Klasse von Elementen, für welche zuerst die Veränderlich-

keit der Spectren auffiel, die Metalloide, auch diejenigen sind, die chemisch als die unstabilsten erscheinen.

183. Der Hauptvorkämpfer für die Dissociationstheorie ist Lockyer; aber auch andere haben ihm schon früh wenigstens theilweise zugestimmt. So sagt Schuster[1]: „Since the work of Mitscherlich it has gradually been recognised that a combination of atoms changes entirely the spectrum. This change is not slight, but fundamental. The whole vibrating system seems to have been altered; and there is at present, in the vaste majority of cases, no hope that we may consider the vibrations of a molecule to be only the slightly disturbed vibrations of the atoms. We have now a second cause for a change in the different orders of spectra. We need no more look on a continuous spectrum as a line spectrum, disturbed by the shocks of other molecules; but we may explain it by the changes which have taken place in the individual molecule.

According to this view, liquid and solid bodies give generally continuous spectra not because they are liquid or solid, but because in these states the molecules have a more complicated structure than in the gaseous state. Experiment has to decide between the two theories: the theorie of molecular disturbance, and the theorie of molecular structure. I think that the facts are decidedly in favour of the latter theory. Mr. Lockyer's investigations have shown that most bodies give us a continuous spectrum, as a gas, before they condense, and many at a considerable temperature above the boiling point. Mr. Lockyer has rightly drawn the conclusion from these facts, that the atomic aggregation of the molecules is the cause of the different orders of spectra. If we observe the changes in a spectrum which gradually take place on heating or cooling a vapour, we find that the continuous spectrum is produced, not by a widening of the bands, but by a direct replacement, which is sometimes sudden and sometimes gradual, and which leaves no doubt in the observer's mind that he has to deal with two vibrating systems, and not simply with a disturbed one. — That the discontinuous spectra of different orders (line and band spectra) are due to different molecular combination, I consider to be pretty well established, and analogy has led me (and Mr. Lockyer before me) to explain the continuous spectra by the same cause; for the change of the continuous spectrum to the line or band spectrum takes place in exactly the same way as the change of spectra of different orders into each other.".

Auch Liveing[2], der in den gemeinsamen Arbeiten mit Dewar im Allgemeinen die Ansichten Lockyers lebhaft bekämpft, sagt in Bezug auf das

1) A. Schuster, Spectrum of oxygen. Phil. Trans. **170**, I. p. 37—54 (1879), siehe p. 38 und 39. Siehe auch A. Schuster, The spectra of chemical compounds. Nat. **16**. p. 193—194 (1877).

2) G. D. Liveing, Address to the chemical section of the British Association. Rep. Brit. Ass. 1882; auch Chem. News **46**. p. 97—101 (1882).

Spectrum des Eisens mit seinen zahllosen Linien: „Make what allowance you please for unknown harmonic relations, and for lines which are not reversible and may not be directly due to vibrations of molecules we still have a number of vibrations so immense that we can hardly conceive any single molecule to be capable of all of them, and are almost driven to ascribe them to a mixture of differing molecules, though we have as yet no independent evidence of this, and no satisfactory proof that any of this mixture are of the same kind as occur in other elements.“

In meinem Lehrbuch der Spectralanalyse habe auch ich[1]) mich seinerzeit für die Berechtigung der Dissociationstheorie in gewissem Sinne ausgesprochen, damals nur auf Grund des Studiums fremder Arbeiten. Die eingehende spectroscopische Beschäftigung in den letzten fünfzehn Jahren hat diese Anschauung nur befestigt. Ich bin überzeugt, dass im Allgemeinen das Spectrum eines Elementes ein Gemisch zahlreicher Spectra ist, die verschieden gebauten Moleceln angehören; die Mehrzahl der Moleceln wird dem Dissociationsgrad entsprechen, welcher durch die augenblicklich herrschenden Bedingungen, — Temperatur, Druck, Menge der dissociirten und undissociirten Moleceln, Art der Anregung — gegeben ist. Daneben haben wir aber immer eine Anzahl Moleceln, welche grösserer und geringerer Dissociation entsprechen, wobei ihre Anzahl abnimmt, je weiter sie sich von dem mittleren Zustand entfernen.[2]) Für jede Substanz wird es eine Temperatur geben, wo sie völlig dissociirt ist, und dieser Zustand wird desto leichter erreicht werden, je einfacher das Molecel von vornherein ist und je tiefer sein Siedepunkt liegt. In diesem Zustande grösster Dissociation wird das Spectrum so einfach wie möglich sein, weil eben die Spectra anderer Temperaturen fehlen, und es wird dann vermuthlich ein ganz gesetzmässig gebautes Spectrum sein. Ich glaube, dass es damit zusammenhängt, dass wir bei den Alcalien nur oder fast nur gesetzmässig gebaute Spectra finden, bei anderen Elementen aber die Zahl der Linien, die sich nicht haben gesetzmässig einordnen lassen, mit der Schmelztemperatur wächst.[3])

184. Nach diesen einleitenden Bemerkungen will ich die Versuche, welche Lockyer zur Stütze der Dissociationstheorie herangezogen hat, besprechen. Zu der Vorstellung, dass die Elemente dissociirt werden könnten, scheint Lockyer durch die damals allgemeine Annahme gelangt zu sein, dass im Spectrum der Sonne kein einziges Metalloid[4]) erkennbar sei. An eine Liste der in der Sonne vorhandenen und nicht vorhandenen Elemente knüpft er die Bemer-

---

1) H. Kayser, Lehrbuch der Spectralanalyse. Berlin bei Springer 1883. Siehe Kap. 16.

2) Siehe H. Kayser und C. Runge, Ueber die Spectren der Elemente. Abh. Berliner Akad. 1888; siehe p. 7 u. 8.

3) Siehe H. Kayser und C. Runge, Ueber die Spectren der Elemente. Fünfter Abschnitt. Abh. Berl. Akad. 1892. Siehe p. 36—38.

4) Inzwischen sind mehrere Metalloide im Sonnenspectrum gefunden, wenn auch noch immer auffallend wenig; es sind, ausser H: C, N (in den Cyanbanden), O, Si.

kung[1]): „I have asked myself wether all the above facts cannot be grouped together in a working hypothesis which assumes that in the reversing layers of the sun and stars various degrees of „celestial dissociation“ are at work, which dissociation prevents the coming together of the atoms which, at the temperature of the earth and at all artificial temperatures yet attained here, compose the metals, the metalloids, and compounds. On this working hypothesis, the so-called elements not present in the reversing layer of a star will be in course of formation in the coronal atmosphere and in course of destruction as their vapour-densities carry them down; and their absorption will not only be small in consequence of the reduced pressure of that region, but what absorption their is will probably be limited wholly or in great part to the invisible violet end of the spectrum. — The spectroscopic evidence as to what may be called the plasticity of the molecules of the metalloids, including of course oxygen and nitrogen, but excluding hydrogen is overhelming. — May we not from these ideas be justified in defining a metal, provisinally, as a substance, the absorption-spectrum of which is generally the same as the radiation-spectrum, while the metalloids are substances the absorption-spectrum of which, generally, is not the same? In other words, in passing from a cold to a comparatively hot state, the plasticity of these latter come into play and we get a new molecular arrangement. Hence are we not justified in asking whether the change from oxygen to ozon is but a type of what takes place in all metalloides?“

Während hier Lockyer nur eine Veränderlichkeit der Metalloide anzunehmen scheint, schliesst er bald auch die Metalle ein. Die schon erwähnten Untersuchungen über die Absorptionsspectra der Metalle, veranlassen ihn, für sie fünf verschiedene Stufen[2]) des Molecularbaues anzunehmen. Erwähnt sei hier nur noch eine Absorptionserscheinung bei Na[3]), die unerklärt geblieben ist, vielleicht mit anomaler Dispersion zusammenhängen mag.

185. Eine weitere Stütze findet dann Lockyer[4]) in der starken Veränderlichkeit einzelner Linien; namentlich ist hier Ca zu erwähnen, bei welchem sich die Linie 4226 ganz anders verhält, als die Linien H und K der Sonne. Während in sehr schwachen Funken nur 4226 auftritt, kommt im schwachen Bogen H und K hinzu, 4226 ist aber stärker; im Bogen mit sehr starkem Strom sind sie fast gleich, in stärkerem Funken werden H und K stärker, im stärksten Funken sind sie allein vorhanden. Aehnliche rela-

---

1) J. N. Lockyer, Researches in spectrum-analysis in connexion with the spectrum of the sun. — No. III. Phil. Trans. **164**, II. p. 479—494 (1874), siehe p. 492 u. 493.

2) Siehe § 165.

3) J. N. Lockyer, On a new class of absorption phenomena. Proc. Roy. Soc. **22**. p. 378—380 (1874). Siehe auch Phil. Mag. (4) **49**. p. 320—326 (1875).

4) J. N. Lockyer, Preliminary note on the compound nature of the line-spectra of elementary bodies. Proc. Roy. Soc. **24**. p. 352—354 (1876). Sur de nouvelles raies du calcium. C. R. **82**. p. 660—662 (1876). — Researches in spectrum analysis in connexion with the spectrum of the sun. No. VII. Proc. Roy. Soc. **28**. p. 157—180 (1878), auch Nat. **19**. p. 197—201, 225—230 (1879). — Note on some spectral phenomena observed in the arc produced by a Siemens' machine. Proc. Roy. Soc. **28**. p. 425—428 (1879).

tive Intensitätsveränderungen werden auch bei Li, bei Wasserstoff, bei Ba, Mn u. s. w. beobachtet, und alle diese Erscheinungen auf das Vorhandensein verschiedener Moleceln bei verschiedenen Temperaturen geschoben.

Zu diesen Beobachtungen ist indessen zu bemerken, dass sie nur zum Theil richtig sind; bei der geringen Kenntniss über die Spectra der Elemente waren Irrthümer schwer zu vermeiden, und sie sind zahlreich vorgekommen. So wird z. B. eine Linie des Indiums für eine Wasserstofflinie gehalten, ebenso die Heliumlinie und die Coronalinie. Da diese Linien unter Umständen allein vorkommen, wird behauptet, jede Linie des Wasserstoffs könne bei passender Temperatur allein sichtbar sein, sie gehöre also zu einem besonderen Molecularbau, was natürlich im Lichte der heutigen Kenntnisse unhaltbar ist. Es ist für alle diese Beobachtungen von Lockyer auch hervorzuheben, dass er viel zu sehr nur den Einfluss der Temperatur betont, ihn allein annimmt, während wir doch gar nichts darüber wissen, ob wirklich die Temperatur sich wesentlich ändert, wenn wir von einem Funken ohne Flasche zu einem solchen mit Flasche übergehen. Ueberhaupt dürfen wir, wenn wir von Flammen zu Bogen und zu verschiedenartigen Funken gehen, nicht sagen, dass die geänderten Spectren auf geänderter Temperatur beruhen; was die geänderte Art der Anregung macht, wissen wir eben nicht; es scheint sehr wohl möglich, dass dasselbe Molecel ein anderes Spectrum liefern könne, oder wenigstens ein verändertes, wenn wir von der Erregung durch Wärme zu der viel gewaltsameren Erregung durch Funken übergehen.

Ferner darf man nicht ausser Acht lassen, dass bei geänderter Stromstärke im Bogen oder bei geänderter Entladung des Inductoriums die Menge und Dichte des gebildeten Dampfes sich verändert, und dass dadurch die Intensitätsverhältnisse von Linien sich ändern können. In der That zeigen Huggins und Lady Huggins[1]), dass bei ungeänderter Entladung durch Aenderung der vorhandenen Menge Ca-Dampf die Linie 4226 fast so stark gemacht werden kann, wie H und K, oder verschwinden kann, während H und K noch sichtbar sind. Es sei aber hervorgehoben, dass diese Versuche nicht im Stande sind, die Thatsache zu erklären, dass in der Flamme 4226 stärker ist, als H und K. Hier müssen wir veränderte Emission des Dampfes heranziehen.

Bei allen solchen Betrachtungen macht Lockyer häufigen Gebrauch von einem Schema, indem er sich eine Reihe von Oefen mit verschieden hohen Temperaturen denkt, in welche man die Substanz bringen kann. Sei A der heisseste Ofen; in ihm existire eine Substanz α, welche als Spectrum eine Linie zeigt (Fig. 17). Die Substanz möge bei niedrigerer Temperatur sich mit sich selbst oder mit einer anderen Substanz verbinden, so dass der Körper β entsteht. Der Ofen B soll die entsprechende Temperatur besitzen, und dabei soll ein anderes Spectrum mit zwei Linien sichtbar sein. Bei der noch tieferen

1) Sir W. Huggins and Lady Huggins, On the relative behavior of the H and K lines in the spectrum of calcium. Proc. Roy. Soc. 61. p. 433—441 (1897), auch Astrophys. J. 6. p. 77—86 (1897).

Temperatur eines dritten Ofens C soll wieder durch Anlagerung weiterer Atome eine dritte Substanz γ entstehen, die als Spectrum drei Linien zeigt; endlich im kältesten Ofen D soll die complicirteste Verbindung δ mit vier Linien existiren können. Je nachdem, in welchen Ofen wir dann die Substanz δ bringen, wird sie uns verschiedene Spectra zeigen; es werden aber nicht die reinen Spectra der einzelnen Stufen auftreten, da auch schon bei niedrigeren Temperaturen einzelne Moleceln dissociirt sind, so dass schon im kältesten Ofen schwache Spuren der Linien der Dissociationsproducte α, β, γ sichtbar sind. Wenn die Temperaturen in den einzelnen Oefen nicht hoch genug sind, um die vollständige Dissociation hervorzubringen, so werden wir ein Schema, wie Fig. 18 es giebt, erhalten. Hier sind in allen Oefen alle Linien eingezeichnet, aber mit sehr verschiedener Stärke, und wir beobachten bei Temperaturveränderungen nur Aenderungen der relativen Intensitäten. Diese Figur entspricht besser den thatsächlichen Verhältnissen, da bei jeder Temperatur sowohl schon dissociirte als noch nicht dissociirte Moleceln vorhanden sind, und nur die Mehrzahl in ihrem Bau der mittleren Temperatur entsprechen.

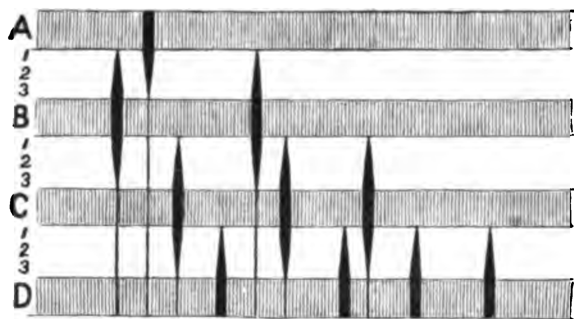


Fig. 17.

186. Einen neuen Anlass, seine Dissociationstheorie zu erweitern, fand Lockyer bei dem Unternehmen, alle Fraunhoferschen Linien auf ihren chemischen Ursprung zurückzuführen. Dazu mussten die Linienspectra aller Elemente festgestellt werden, wozu Lockyer sie im Bogen oder stärkeren und schwächeren Funken verdampfte. Da es keine spectroscopisch reinen Substanzen giebt, so musste von vorn herein damit gerechnet werden, dass in jedem Spectrum auch zahlreiche Linien von Verunreinigungen auftreten, und Lockyer versuchte sie nach dem Princip der kurzen und langen Linien zu erkennen. Das geschah z. B. so: Wenn im Spectrum des Ca und des Sr dieselbe Linie sichtbar war, im Ca etwa lang im Sr kurz, so wurde die Linie im Sr gestrichen als Verunreinigung durch Ca, falls die noch längeren Ca-Linien ebenfalls sichtbar waren, aber nicht, falls die längeren Ca-Linien im Sr fehlten. Es konnte in letzterem Falle die be-

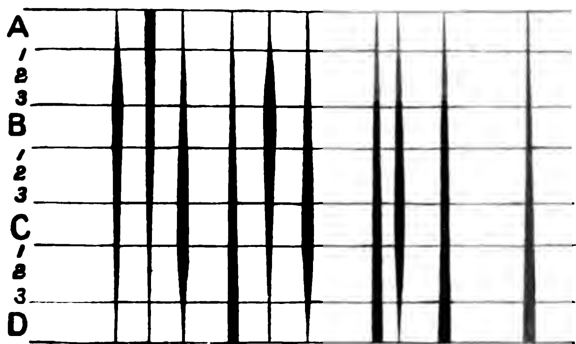


Fig. 18.

treffende Linie in beiden Spectren Verunreinigung durch ein drittes Element sein; aber auch in diesem Falle musste sie sich eliminiren lassen nach Vergleich aller Elemente unter einander. Dieser Vergleich führte aber Lockyer zu dem Resultat, dass eine Unmenge von Linien übrig blieb, deren jede zwei oder mehr Elementen anzugehören schien, so dass sein Unternehmen, die Linienspectra der Elemente zu ermitteln, scheiterte.[1])

Das Resultat, dass verschiedene Elemente Linien an derselben Stelle zeigen, war nicht neu; sowohl Kirchhoff[2]) als Ångström[3]) hatten dasselbe bemerkt, aber, vorsichtiger als Lockyer, halten sie es für wahrscheinlich, dass die Schuld an ungenügender Dispersion liege, dass in Wahrheit die Linien dicht neben einander fallen und nur nicht getrennt werden konnten. Es ist wohl eine geringe Annahme, wenn ich die Zahl der Linien der verschiedenen Elemente zwischen den Wellenlängen 2000 und 4000 Å auf 100000 veranschlage; man sieht, dass durchschnittlich auf jede Ångströmsche Einheit 50 Linien kommen, und dass daher noch viel grössere Genauigkeit in der Bestimmung der Wellenlängen erforderlich wäre, als wir sie heute erreichen, wenn kein Zusammenfallen eintreten sollte. Uebrigens ist auch kein theoretischer Grund einzusehen, weshalb nicht einzelne Linien genau coincidiren sollten.

Lockyer, der mit nach heutigen Begriffen ganz unvollkommenen Hülfsmitteln arbeitete, einem Prismenapparat und theilweise einem Gitter von Rutherfurd, und wohl kaum eine Genauigkeit von 0.1 A. E. erreichte, musste also zahlreiche Coincidenzen beobachten. Er deutete sie aber ganz anders als seine Vorgänger; er wollte sie als Beweis betrachten für eine Dissociation der Elemente in Producte, die mehreren gemeinsam sein könnten, es sollten die langen Linien von Elementen in höherem Sinne sein. Wie im Spectrum des Salzes die Linien der Base auftreten, wenn die Dissociation beginnt, und zwar bei verschiedenen Salzen desselben Elementes dieselben Linien, so sollten die gemeinsamen Linien verschiedener Elemente das Kennzeichen für eine gemeinsame höhere Base sein. Lockyer nannte daher diese Linien basische Linien.

187. Damit hat Lockyer eine zweite ganz neue Hypothese eingeführt; die erste Hypothese sagte nur aus, dass das Atom des Chemikers noch aus vielen gleichartigen Theilchen bestehe und zerfallen könne; die zweite Hypothese nimmt an, diese kleineren Theile könnten verschiedenen Elementen gemeinsam sein, d. h. sie nimmt an, man könne ein Element in ein oder mehrere andere verwandeln, wenn man genügend hohe Temperaturen anwende. Diese

---

1) J. N. Lockyer, Researches in spectrum analysis in connexion with the spectrum of the sun. No. VII. Proc. Roy. Soc. **28**. p. 157–180 (1878), auch Nat. **19**. p. 197–201, 225–230 (1879).

2) G. Kirchhoff, Untersuchungen über das Sonnenspectrum und die Spectren der chemischen Elemente. Abh. Berl. Akad. 1861, p. 63—95, siehe p. 72.

3) A. J. Ångström, Ueber die Fraunhoferschen Linien im Sonnenspectrum. Pogg. Ann. **117**. p. 290—302 (1862), nach Oefvers. K. Vetensk. Ak. Förh. 1861, Nr. 8.

Hypothese ist offenbar viel bedenklicher, und ich will gleich bemerken, dass nach meiner Meinung weder Lockyer, noch auch einer der neueren Forscher einen entscheidenden Beweis dafür erbracht hat, obgleich J. J. Thomson den gleichen Schluss gezogen hat.

Ich will auch gleich vorweg bemerken, dass die basischen Linien als solche nicht existiren; grössere Hülfsmittel haben in allen von Lockyer angeführten Fällen zeigen können, dass entweder Verunreinigungen der Elemente vorlagen, die betreffende Linie nur zu einem Elemente gehört, oder dass mehrere Linien so dicht zusammenliegen, dass Lockyer sie nicht trennen konnte. Das ist nachgewiesen durch die Beobachtungen von Young[1]), von Liveing und Dewar[2]), von Fievez[3]), von Rowland[4]). Daher sind schon sehr bald die basischen Linien als Stütze einer Dissociationstheorie als falsch erkannt worden, und ich glaube, Lockyer hat seiner Anschauung durch nichts mehr geschadet und sie in Verruf gebracht, als dadurch, dass er unbekümmert um den Beweis der Nicht-Existenz solcher Linien immer weiter mit ihnen operirt hat.

Lockyer sah sich nun der Aufgabe gegenüber, einerseits im Laboratorium nach Dissociationen zu suchen, andererseits auch die Beobachtungen an Himmelskörpern, in denen wir ja viel höhere Temperaturen haben, heranzuziehen, und er hat eine Menge solcher Thatsachen gesammelt, von welchen viele aber einer Kritik nicht Stand halten.

Eine erste Reihe von Versuchen wurde in der Weise ausgeführt, dass in einem schwer schmelzbaren Rohre Metalle erhitzt werden, und durch den abdestillirenden Dampf Funken eines Inductors geschickt werden. Dabei hat Lockyer[5]) höchst merkwürdige Erscheinungen beobachtet. Wenn z. B. Na sich im Rohre befand, so entwickelte dasselbe beim Erhitzen im Vacuum zuerst grosse Mengen von Wasserstoff, die abgepumpt wurden. Bei stärkerer Erwärmung bilden sich dann Na-Dämpfe. Hört man nun auf zu pumpen und lässt Entladungen hindurchgehen, so ist der oberste Dampf gelb gefärbt und zeigt im Spectroscop nur D und H_α; darüber sieht man H_α und H_β. Unter der gelben Schicht erscheint eine, die „sapgreen" aussieht, und die grüne, rothe, gelbe Natriumlinie in gleicher Helligkeit zeigt, daneben H_α. Dicht über dem Metall endlich befindet sich eine „laub-grüne" Schicht, welche nur die grüne und rothe Na-Linie und H_α zeigt. Die Beobachtungen sind mit einem gradsichtigen Spectroscop gemacht, also jedenfalls mit kleiner Dispersion, und

1) C. A. Young, Spectroscopie notes 1879—1880. Amer. J. (3) **20**. p. 353—358 (1880), auch Nat. **23**. p. 281—282 (1880).

2) G. D. Liveing and J. Dewar, On the identity of spectral lines of different elements. Proc. Roy. Soc. **32**. p. 225—231 (1881).

3) Ch. Fievez, Étude du spectre solaire. Ann. Observ. de Bruxelles (2) **4**. p. 1—4 (1882), auch Mem. soc. Spettrosc. Ital. **11**, 8. p. 15—18 (1882).

4) H. A. Rowland, Report of progress in spectrum work. Johns Hopkins Univ. Circ. **10**. Nr. 85, p. 41—42 (1891), auch Chem. News **63**. p. 133—134 (1891).

5) J. N. Lockyer, Note on the spectrum of the sodium. Proc. Roy. Soc. **29**. p. 140 1879). On a new method of studying metallic vapours. Proc. Roy. Soc. **29**. p. 266—272 (1879).

es ist mithin nicht sicher, wie weit die gesehenen Linien richtig gedeutet sind. Die Resultate würden Allem, was wir sonst über das Verhalten des Na-Spectrums wissen, widersprechen, da noch niemals die rothen und grünen Linien, die zu den Nebenserien gehören, ohne die D-Linien beobachtet sind. Es wäre daher sehr wünschenswerth, dass der Versuch wiederholt würde. Ich halte es durchaus nicht für unmöglich, dass eine Serie allein im Spectrum eines Elementes sichtbar ist, — wir werden sehen, dass Wasserstoff uns ein eclatantes Beispiel dafür liefert, — aber ich muss bekennen, dass mir dieser Versuch nicht beweiskräftig erscheint. Es ist zu auffallend, dass sonst niemals ähnliche Erscheinungen beobachtet sind, trotz der zahllosen Untersuchungen, die über Na gemacht worden sind.

Lockyer deutet die Beobachtungen von seinem Standpunkt ganz folgerichtig als eine Dissociation und fractionirte Destillation des Natriums. Ganz analoge Erscheinungen findet er bei Kalium und Calcium und zieht dieselben Schlüsse.

Bei anderen Versuchen[1]) werden die Substanzen in der Flamme verdampft, und durch den Dampf Funken geschickt, und nun die Spectra mit und ohne Funken verglichen; bei Mg, Li, K zeigen sich Aenderungen, aber auch hier sind einzelne Deutungen falsch. So giebt Lockyer an, in der Flamme habe Mg ein weites Triplet, welches sich im Funken in ein enges verwandle; das enge Triplet ist die Gruppe b des Sonnenspectrums, das sogen. weite Triplet aber enthält Banden, welche Liveing und Dewar einer Verbindung von Mg und H zuschreiben, während die dritte Linie des Triplet b in der Flamme nur wegen Lichtschwäche nicht gesehen wurde.

Auch die äusserst schwierige Frage der Spectren des Kohlenstoffs behandelt Lockyer[2]). Er glaubt auch hier drei verschiedene Temperaturstufen annehmen zu sollen: Der niedrigsten Temperatur soll die Bande 4215 bis bis 4151, einer höheren die Bande 3884—3843, der höchsten die Linie 4267 entsprechen. Ueber die übrigen Banden äussert sich Lockyer hier nicht. — Ich halte auch diese Angaben für unrichtig: Die beiden Banden sind Cyanbanden, nach der Bezeichnung von Kayser und Runge[3]) die zweite und dritte Cyanbande, sie treten immer zusammen auf. 4267 ist eine Linie des Linienspectrums, gehört also in der That zu einem einfacheren Molecel.

In diesen Versuchen handelte es sich nur um Veränderung der Spectra; in anderen aber soll nachgewiesen werden, dass die Elemente gemeinsame Bestandtheile haben. Lockyer[4]) erhitzt dazu die Substanzen und findet, dass

1) J. N. Lockyer, On a new method of spectrum observation. Proc. Roy. Soc. **30**. p. 22—31 (1879). Siehe auch Nat. **22**. p. 4—7, 309—322, 562—565 (1880).

2) J. N. Lockyer, Note on the spectrum of carbon. Proc. Roy. Soc. **30**. p. 335—343 (1880). Further note on the spectrum of carbon. Proc. Roy. Soc. **30**. p. 461—463 (1880). Siehe auch Nat. **22**. p. 309—311 (1880).

3) H. Kayser und C. Runge, Ueber die Spectren der Elemente. Zweiter Abschnitt. Abh. Berliner Akad. 1889.

4) J. N. Lockyer, Notes on recent spectral observations. Rep. Brit. Ass. 1879, p. 317; Expériences tendants à démontrer la nature composée du phosphore. C. R. **89**. p. 514—515 (1879).

sie Gase entwickeln, und zwar meist Wasserstoff; das findet sich z. B. bei Na, P, Mg, Jn, Li. Es ist nun genügend bekannt, dass viele Metalle Wasserstoff occludiren und bei höherer Temperatur wieder abgeben, aber Lockyer deutet die Erscheinung als eine Dissociation der Metalle, wobei Wasserstoff als Dissociationsproduct auftritt.

188. Alle diese Versuche sagen nach meiner Meinung gar nichts über die Zerlegung unserer Elemente in andere; aber man wird auch nicht erwarten können, solche Erscheinungen mit den irdischen Temperaturen zu finden, denn für dieselben Temperaturen hat ja die Chemie die Elemente als unzerlegbar erkannt. Man muss höhere Temperaturen zur Anwendung bringen. Die stehen uns in den Himmelskörpern zur Verfügung, und so wendet sich Lockyer zur Vergleichung der irdischen Spectren mit denen der Sonne und der Sterne, und zur Vergleichung der Spectra, die wir von verschiedenen Theilen der Sonne erhalten, Theilen, deren Temperatur wir als verschieden betrachten können. Diese Vergleichung giebt nun in der That nach meiner Meinung eine ganze Reihe von Thatsachen, die sich am ungezwungensten durch eine Dissociation der Elemente erklären lassen, wobei ich aber unter Dissociation nur das Zerfallen in Theile verstehe, welche verschiedenene Spectra geben, nicht in Theile, welche verschiedenen Elementen gemeinsam wären. Das letztere nimmt aber Lockyer in vielen Fällen an, indem er das Verhalten seiner basischen Linien verfolgt. Ich will zunächst diese Betrachtungen angeben, die, wie schon bemerkt, verfehlt sind, weil es keine basischen Linien giebt.

Lockyer[1]) beobachtet in der Chromosphäre helle Linien; die meisten derselben sollen basische Linien sein. Er benutzt dann[2]) die berühmte Liste der Chromosphärelinien, welche Young[3]) auf dem Mt. Sherman beobachtet hat. Young giebt hier ein Verzeichniss aller gesehenen Linien mit der Zahl der Fälle, in welchen sie beobachtet wurden. Damit vergleicht Lockyer die Tabellen der Spectren der Elemente von Ångström und Thalén, wobei an Stelle der Häufigkeit die Stärke der Linien tritt, was berechtigt ist unter der Voraussetzung, dass das Spectrum des Elementes unveränderlich sei; dann müssten offenbar die stärksten Linien am häufigsten gesehen werden. Dabei ergeben sich nun ausserordentlich grosse Unterschiede, und zwar finden sich in Youngs Liste vorwiegend die Linien, welche nach Ångström und Thalén mehreren Elementen angehören, also die basischen Linien. Einige in der Chromosphäre besonders oft gesehene Linien sind z. B.: h = 4101; dies soll ausser im Wasserstoff nach Lockyer auch vorkommen im Spectrum

1) J. N. Lockyer, Preliminary note on the substances which produce the chromospheric lines. Proc. Roy. Soc. **28**. p. 283—284 (1879), auch Nat. **19**. p. 292 (1879).

2) J. N. Lockyer, Discussion of Young's list of chromospheric lines. Proc. Roy. Soc. **28**. p. 432—444 (1879).

3) C. A. Young, Letter to the superintendent of the U. S. coast survey containing a catalogue of bright lines in the spectrum of the solar atmosphere, observed at Sherman, Wyoming Territory, U. S. A., during July and August 1872. Americ. J. (3) **4**. p. 356—362 (1872), auch Nat. **7**. p. 17—20 (1872).

von Ce, La, Di, In, Ru, Sn, U. — b_4, die Magnesiumlinie, soll auch noch angehören Fe, Mo, W, Co, Mn, Ca, Cu, Al. — Die Linie 1474K soll sich auch zeigen in Fe, Mo, W, Co, Al, Sr, Ti, Cr u. s. w. Lockyer schliesst also: „The elements with which we are acquainted here, do not exist in the sun."

Diese Thatsache wird sich wohl so erklären, dass, wenn wegen ungenügender Dispersion an einer Stelle des Spectrums mehrere Linien zu liegen scheinen, die Wahrscheinlichkeit, an dieser Stelle eine Linie zu sehen, natürlich in entsprechendem Maasse wächst.[1])

Weiter sagt Lockyer[2]): wenn die basischen Linien höherer Temperatur angehören, werden wir erwarten müssen, sie in den heisseren Theilen der Sonne reichlicher zu finden. Solche heisseren Theile werden nun repräsentirt durch die Flecken und die Protuberanzen; es werden daher die Metallspectra von Ångström und Thalén verglichen mit den in Flecken und Protuberanzen gesehenen Linien. Lockyer giebt folgende Liste:

	Na	Mg	Ba	Ca	Sr	Ni	Co	Mn	Cd	Cr	Ti	Fe
Zahl der Linien von Thalén	8	4	23	25	18	12	19	16	15	14	87	104
Gesehen in Flecken und Protuberanzen	4	3	1	7	0	1	3	2	0	3	11	33
Verbreitet in Flecken	6	4	3	15	0	3	3	3	0	3	18	50
Gesehen in Protuberanzen	6	3	7	10	0	2	3	6	0	5	18	62
Nicht in Flecken oder Protuberanzen	0	0	14	7	18	8	16	9	15	9	62	25

In der ersten Zeile steht die Zahl der Linien, welche Thalén in seinen Listen für die betreffenden Elemente zwischen B und b des Sonnenspectrums giebt; in der zweiten die Zahl der betreffenden Linien, die sowohl in Flecken verbreitert, als in Protuberanzen hell gesehen wurden. Die dritte Zeile enthält die Zahl der in Flecken gesehenen Linien, die vierte die in Protuberanzen, die fünfte endlich die Zahl der Linien, welche weder in Flecken noch in Protuberanzen beobachtet ist. Es ergiebt sich somit, dass die grössere Hälfte der von Thalén geführten Linien in den heisseren Theilen der Sonne nicht gesehen sind. Unter den Linien sind 18 basische, die sämmtlich unter den in Flecken von Young verbreitert gesehenen sind, und von denen 13 auch in Protuberanzen beobachtet sind. Das spricht im Sinne Lockyers also wieder dafür, dass die basischen Linien solche höherer Temperatur sind.

Gegen diese Liste ist aber auch vielerlei einzuwenden: die Beobachtung der Flecken- und Protuberanzen-Spectra war eine sehr unvollkommene, so dass ohne Zweifel zahlreiche Linien übersehen sind; ferner aber ist es gar nicht wunderbar, wenn von den schwächeren Linien der Elemente so manche nicht beobachtet sind; endlich ist hervorzuheben, dass die Beobachtungen von Thalén mit Funkenspectren gemacht sind, welche überhaupt dem Sonnenspectrum weniger entsprechen, als die Bogenspectra. Das kann man zwar auch als einen

1) Gegen diesen Einwand sucht Lockyer sich zu vertheidigen. Nat. **24**. p. 393 (1881).

2) J. N. Lockyer, Report to the committee on solar physics on the basic lines common to spots and prominences. Proc. Roy. Soc. **29**. p. 247—265 (1879). Siehe auch: On the necessity for a new departure in spectrum analysis. Nat. **21**. p. 5—8 (1879).

Beweis für die Veränderlichkeit der Spectra, also auch in meinem Sinne für Dissociation, anführen, aber nicht für die Bedeutung der basischen Linien.

In weiteren Abhandlungen führt Lockyer[1]) dieselbe Untersuchung speciell für Eisen genauer durch. Auch hier zeigt sich, dass die Linien, welche in Flecken verbreitert sind, im Allgemeinen ganz andere sind, als welche in den Protuberanzen auftreten; in beiden Fällen aber sind viel mehr basische Linien vorhanden, als nicht basische. Es finden sich z. B. folgende Zahlen:

	zwischen F und b	zwischen b und 5480
Gesammtzahl der Linien	96	67
Gesehen in Flecken und Protuberanzen	38	41
Basische Linien	15	17
Basische Linien in Flecken und Protuberanzen . .	14	15
Basische Linien nicht in Flecken und Protuberanzen	1	2

Also auch hier zeigt sich, dass die basischen Linien bei der höheren Temperatur fast sämmtlich bestehen bleiben, die anderen Linien aber verschwinden.

Es ist gar nicht zu leugnen, dass diese Beobachtungen sehr bestechend aussehen, und dass es nicht leicht ist, sie zu erklären. Trotzdem muss die Lockyersche Erklärung fallen, da mit dem Nachweis, dass alle diese Linien mehrfache sind, ihr jede Berechtigung entzogen ist. Ich verlasse daher die weitere Besprechung der basischen Linien, über welche ich nur einen geringen Theil der Lockyerschen Betrachtungen hier vorgeführt habe.

189. Von den übrigen Versuchen, den Zerfall der Elemente zu beweisen, will ich zuerst noch einen verfehlten anführen. Wie schon erwähnt, hatte Lockyer auf die Veränderlichkeit des Ca-Spectrums hingewiesen und gesagt, man müsse von der Untersuchung der Sterne Weiteres erwarten. Es schien nun eine merkwürdige Bestätigung der Dissociirbarkeit, als Huggins[2]) bei der Photographie der Spectra der weissen Sterne fand, dass in einigen H und K sehr stark vorhanden sei, in andern aber fast nur H, während K fehlte. Da man damals als Ursprung für H und K nur Ca kannte, so war es natürlich, dass Lockyer diese Beobachtung als Beweis für eine tiefgehende Aenderung des Ca auffasste. Huggins[3]) scheint diese Auffassung getheilt zu haben, da er seine Beobachtung Lockyer speciell mittheilte.

Aber sehr bald erwies sich die Erklärung als trügerisch: H. W. Vogel[4]) fand, dass H eine mehrfache Linie sei, — im Sinne der angewandten Dispersion, — dass mit der Ca-Linie 3968.6 eine Linie der Wasserstoffserie 3970.0 zu-

1) J. N. Lockyer, Note on the redcution of the observations of the spectra of 100 sunspots observed at Kensington. Proc. Roy. Soc. **32**. p. 203—206 (1881). Sur les raies du fer dans le soleil. C. R. **92**. p. 904—910 (1881). Siehe auch Nat. **24**. p. 269—270 (1881).

2) W. Huggins, On the photographic spectra of stars. Proc. Roy. Soc. **30**. p. 20—22 (1879), Phil. Trans. **171**. p. 669—690 (1880).

3) Siehe J. N. Lockyer, Nat. **19**. p. 226 (1879).

4) H. W. Vogel, Ueber die Spectra des Wasserstoffs, Quecksilbers und Stickstoffs. Berl. Ber. 1879 p. 586—604. Ueber die neuen Wasserstofflinien, die Spectra der weissen Fixsterne und die Dissociation des Calciums. Berl. Ber. 1880, p. 192—198. Siehe auch Astron. Nachr. **96**. p. 327—330 (1880), Ber. Chem. Ges. **13**. p. 274—276 (1880).

sammenfiel. Wo also in den Sternen nur H vorhanden ist, haben wir nur Wasserstoff, kein Ca, wo H und K zu sehen sind, haben wir neben Wasserstoff auch Ca, H ist dann doppelt.

190. Eine wichtige Beobachtungsreihe eröffnete Lockyer[1]), als er entdeckte, dass in den Protuberanzen und Flecken, in welchen er ja zuerst starke Verschiebungen der Linien beobachtet und durch das Dopplersche Princip erklärt hatte, nicht alle sichtbaren Linien ein und desselben Elementes gleich grosse Verschiebung zeigen. Von dicht neben einander liegenden Linien sind die einen in Ruhe, andere nach Roth, wieder andere nach Violett verschoben. Die Linien vertauschen in verschiedenen Flecken und Protuberanzen ziemlich regellos ihre Rolle, aber man kann doch einige Linien herausfinden, die sich immer in derselben Weise verhalten, also offenbar zusammengehören. Wenn man die gleiche Beobachtung an Linien verschiedener Elemente macht, so wird man sich nicht wundern: wir sehen ja immer gleichzeitig Linien, die in sehr verschiedenen Schichten der Sonnenhülle ihren Ursprung haben, und wir werden annehmen können oder müssen, dass in verschiedenen Schichten auch die chemische Zusammensetzung der Dämpfe verschieden ist. Da wir nun in Flecken und Protuberanzen stürmische Bewegungen haben, so ist es nicht erstaunlich, dass benachbarte Schichten verschiedene Bewegungen besitzen, und dann kann eine Schicht, die etwa mehr Ca enthält und die gesehenen Ca-Linien hervorbringt, sich etwa von uns entfernen, während eine andere Schicht, die z. B. reicher an Na ist, sich nähert, also die Linien nach der entgegengesetzten Seite verschoben zeigt. Wenn wir dieselbe Auffassung auf die Erscheinungen der verschiedenen Linien desselben Elementes anwenden, so wird es offenbar am einfachsten sein, mit Lockyer anzunehmen, dass die verschieden verschobenen Linien von verschiedenen Dampfmassen ausgehen, die sich an verschiedenen Stellen befinden. Wir würden dann Dämpfe z. B. von Eisen haben, welche eine Reihe von Linien absorbiren oder emittiren, und andere Eisendämpfe, welche eine Reihe ganz anderer Linien absorbiren; die beiden Dampfmassen würden ebenso verschieden sein, wie die zweier verschiedener Elemente.[2])

---

1) J. N. Lockyer, On a sun-spot observed August 31, 1880. Proc. Roy. Soc. **31**. p. 72 (1880). On the iron lines widened in solar spots. Proc. Roy. Soc. **31**. p. 348—349 (1881). Sur les raies du fer dans le soleil. C. R. **92**. p. 904—910 (1881). Siehe auch: Chemistry of the sun. London bei Mac Millan & Co., 1887, p. 347 ff.

2) Eine ganz andere Erklärung für verschiedene Verschiebung der Linien lässt sich durch die Erscheinungen der anomalen Dispersion geben. Es ist hier nicht der Ort, näher darauf einzugehen, ich will vielmehr nur auf die beiden Abhandlungen von W. H. Julius, Solar phenomena considered in connection with anomalous dispersion of light [Akad. v. Wetens. Amsterdam 1900 p. 575—588, und Astrophys. J. **12**. p. 185—200 (1900)] und von R. W. Wood, On the production of a line spectrum by anomalous dispersion, and its application to the „flash spectrum". Astrophys. J. **13**. p. 63—67 (1901) hinweisen. Die Arbeiten haben grosses theoretisches Interesse, aber ich bin mit J. Wilsing [Astron. Nachr. **156**. Nr. 3735 p. 225—229 (1901)] der Ansicht, dass sie für eine wirkliche Erklärung der Sonnenphänomene kaum in Betracht kommen werden. Bei der Correctur kann ich noch eine Arbeit von Julius zufügen: On the origin of the double lines in the spectrum of the chromosphere, due to anomalous dispersion of the light from the photosphere. Proc. Roy. Soc. Amsterdam 1901, p. 195—203.

In Fig. 19 ist eine Zeichnung nach Lockyer gegeben, welche für ein kleines Stück des Spectrums das Verhalten der Eisenlinien zeigt. Oben sind die betreffenden Linien aus dem gewöhnlichen Sonnenspectrum, darunter die Linien im Bogen resp. dem Funken, nach Ångström und nach Thalén, eingetragen. Dann folgen die Beobachtungen von Lockyer für einige Flecke, wobei die verschoben oder verzerrt gesehenen Linien durch gekrümmte Linien angedeutet sind, die unverändert gebliebenen durch grade.

Lockyer betrachtet diese Erscheinungen als einen Beweis für die Dissociation des Eisens, und ich möchte ihm darin zustimmen.[1]) Ein anderer Erklärungsversuch von H. W. Vogel[2]) ist ganz unhaltbar: Vogel bemerkt, dass

Fig. 19.

nach den Beobachtungen von Kundt das Lösungsmittel eines Farbstoffes Einfluss auf die Lage des Absorptionsstreifen habe, und meint, das Gleiche könne auch bei Dämpfen der Fall sein, so dass deren Absorptionslinien sich durch Beimischung anderer Dämpfe verschieben.

Diese Annahme ist indessen wohl zweifellos falsch; ausserdem aber hilft sie, wie mir scheint, nicht über die Schwierigkeit fort. Denn auch in diesem Fall müssten wir annehmen, dass die verschieden verzerrten Linien von verschieden gemischten Dampfmassen ausgesandt werden, dass also in der Sonne sich Dämpfe befinden, welche nur je einen Theil der uns bekannten Eisenlinien aussenden.

1) Auch A. C. Young in seinem Buch: The sun. London bei Kegan Paul, Trench & Co., 1882, p. 100, stimmt Lockyer zu.

2) H. W. Vogel, Ueber Lockyers Dissociationstheorie. Berl. Ber. 1882, p. 905—907, auch Wiedem. Ann. **19**. p. 284—287 (1883).

In einer vortrefflichen Abhandlung über die genauere Structur der Fraunhoferschen Linien zeigt Jewell[1]), dass sie verschiedenen Schichten der Sonnenhülle ihren Ursprung verdanken, und dass sich daher in ihnen in complicirter Weise Emission und Absorption über einander lagern. Je nach der Temperatur und der Dichte der Schicht, deren Wirkung in Frage kommt, könne die Breite, die Intensität und die Wellenlänge verschieden sein. „Summarizing results, we may say that in some cases we can, in all probability see actually through the cooler absorbing atmosphere of the sun, and observe the original emission lines of the photosphere, or the gases immediately above it. Also, that while all the metallic lines in the solar spectrum are actually produced in those portions of the solar atmosphere close to the sun's surface, the solar line, as we generally recognize it, may in some cases be produced at a considerably higher altitude.

This effectually disposes of the necessity of any dissociation hypothesis to account for most solar phenomena.

Two adjacent lines of iron, for instance, may show the effects of a violent motion of iron vapor in opposite directions, in the neighborhood of spots, or one line (the smaller one corresponding to one of Lockyer's „short lines") may show a broadening and increase of intensity in the spectrum of a sun-spot, while the other line (the larger one corresponding to one of Lockyer's „long lines") is unaffected. But this does not prove that iron vapor is dissociated in the sun. It merely shows that the apparently similar portions of the two lines in the solar spectrum are produced at different elevations in the solar atmosphere. The stronger iron line will be affected in a sun-spot as much as the other one, but it is the portion of the line produced at the same level as the other line and may be masked completely or very largely, by the emission line produced at a higher level, while the second absorption line in the solar spectrum may be entirely unaffected, being produced at a still higher altitude.

This also explains why some of the lines (the short lines generally) of an element may be most prominent in sun-spot spectra, while others (generally the long lines) are those most frequently seen in prominences or in the chromosphere."

Mir scheint, dass mit diesen Worten die Lockyersche Anschauung nicht als falsch erwiesen wird; auch nach Jewell werden die Linien in verschiedenen Schichten verschieden beeinflusst, oder verhalten sich verschieden in Bezug auf Emission und Absorption. Das erklärt eben Lockyer als hervorgebracht durch verschiedene Temperatur und Dichte. Aber die eine Erklärung lässt sich ebenso wenig beweisen oder widerlegen, wie die andere.

191. Bei Beobachtung der in Sonnenflecken am meisten verbreiterten

1) L. E. Jewell, The coincidence of solar and metallic lines. A study of the appearance of lines in the spectra of the electric arc and the sun. Astrophys. J. **3**. p. 89—113 (1896). Siehe die Antwort von Lockyer: The shifting of spectral lines. Nat. **53**. p. 415—417 (1896).

Linien findet Lockyer[1]) eine weitere Stütze seiner Theorie. Es zeigt sich nämlich, dass diese Linien immer andere werden, in der Art, dass zur Zeit des Fleckenminimums fast alle stark beeinflussten Linien bekannte Linien sind, die zu Fe gehören, beim Fleckenmaximum aber fast lauter unbekannte Linien.

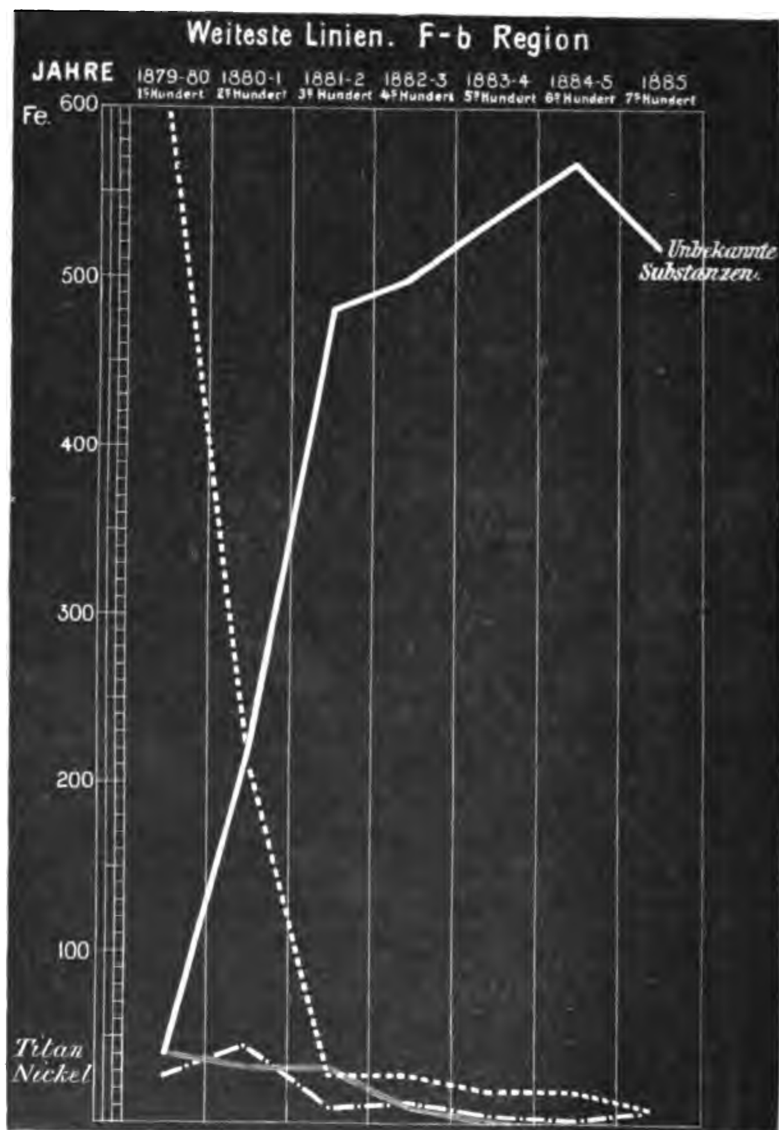


Fig. 20.

In obenstehender Figur 20 sind die Resultate für einen halben Cyclus, vom Minimum bis zum Maximum, dargestellt, indem als Ordinaten die Zahl der ge-

1) J. N. Lockyer, Preliminary report to the solar physics committee on the sun-spot observations made at Kensington. Proc. Roy. Soc. 33. p. 154—158 (1881). On the most widened lines in sun-spot spectra. First and second series from Nov. 12, 1879, to Oct. 15, 1881;

sehenen Linien, als Abscissen die Zeit genommen ist. Es sind immer die Summen aus Beobachtungen von hundert Flecken genommen; die punktirte Linie bezieht sich auf die Zahl der bekannten Eisenlinien, die ausgezogene auf unbekannte Linien, und man sieht in der That sehr auffallend, wie die Reihe der einen Linien durch die anderen ersetzt wird. Unten sieht man noch die Curven für Ti und Ni, die dasselbe, wenn auch weniger auffallend zeigen. In der zweiten Hälfte des Cyclus hat Lockyer[1]) den umgekehrten Gang beobachtet, die unbekannten Linien verschwanden allmählich, die Linien von Fe, Ti, Ni wurden zahlreicher. Da zur Zeit des Fleckenmaximums die Thätigkeit der Sonne besonders gross, daher die Temperatur in den äusseren Schichten besonders hoch ist, so erklärt Lockyer die Erscheinung als ein wirkliches Verschwinden des Eisens, wofür die Dissociationsproducte mit unbekannten Linien auftreten.

192. In neuester Zeit ist Lockyer[2]) noch einen Schritt weiter gegangen, indem er auch einen Vergleich zwischen den irdischen Spectren und den Sternspectren anstellt. Ich kann hier aber nur in Umrissen seinen Angaben folgen, da ich mich nicht in einer Discussion der Sternspectra und der Theorie ihrer Entwicklung verlieren will.

Wenn man vom Spectrum des Bogens zu dem des Funkens übergeht, so verschwinden einzelne Linien, andere werden stärker; wenn wir nun die stärksten Entladungen, die uns irgend zu Gebote stehen, anwenden, und die Linien, welche bei diesem letzten Schritte besonders an Intensität gewinnen oder neu auftreten, herausgreifen, so werden wir vermuthlich die Linien des betreffenden Elementes vor uns haben, welche bei noch höherer Temperatur allein übrig bleiben würden, — oder wie ich lieber sagen möchte, die Linien, die dem stärkst zerfallenen Molecel entsprechen. Wie schon mehrfach bemerkt, spricht Lockyer immer nur von einem Einfluss der Temperatur, über welche wir beim Funken nichts wissen; die grössere Dissociation kann ebenso gut durch den stärkeren Funken ohne Temperaturerhöhung hervorgebracht sein. Da es aber schliesslich hier nicht darauf ankommt, wie die Dissociation bewirkt wurde, will ich der Kürze halber mit Lockyer nur von Temperatur sprechen.

Lockyer erzeugt also die Spectra einer grösseren Anzahl von Elementen mit einem gewaltigen Inductionsapparat von Spottiswoode, der einen Meter

---

Proc. Roy. Soc. **36**. p. 443—446 (1884). Further discussion of the sun-spot spectra observations made at Kensington. Proc. Roy. Soc. **40**. p. 347—362 (1886). Further discussion of the sunspot observations made at South Kensington. Proc. Roy. Soc **42**. p. 37—46 (1887). Siehe auch Chemistry of the sun, p. 310—325 (1887). Eine vollständige Wiedergabe des Beobachtungsmaterials über Sonnenflecken findet sich in einer Publication des Solar physics committee: Spectra of sun-spots, 1879—1897. London bei Wyman and Sons 1900, 4°, 141 pp.

1) J. N. Lockyer, Further discussion of the sun-spot observations made at South Kensington. Proc. Roy. Soc. **46**. p. 385—401 (1889). Observations of sun-spot spectra 1879—1894. Proc. Roy. Soc. **57**. p. 199—201 (1894).

2) J. N. Lockyer, On the iron lines present in the hottest stars. Proc. Roy. Soc. **60**. p. 475—476 (1897). On the chemistry of the hottest stars. Proc. Roy. Soc. **61**. p. 148—209 (1897).

lange Funken in Luft giebt, und sucht die dabei besonders verstärkten Linien heraus. Er nennt sie „enhanced lines“, was ich mit „verstärkte Linien“ übersetzen will. Er sagt[1]: „Neglecting then all changes at the lowest temperatures, but including the flame spectrum, four distinct temperature stages are indicated by the varying spectra of the metals; for simplicity I limit myself to iron as an example. These are:

1. The flame spectrum, consisting of a few lines and flutings only, including serveral well-marked lines, some of them arranged in triplets.

2. The arc spectrum, consisting, according to Rowland, of 2000 lines or more.

3. The spark spectrum, differing from the arc spectrum in the enhancement of some of the short lines and the reduced relative brightness of others.

4. A spectrum consisting of a relatively very small number of lines which are intensified in the spark. This, as stated above, we can conceive to be visible alone at the highest temperature in a space efficiently shielded from the action of all lower ones, since the enhanced lines behave like those of a metal when a compound of a metal is broken up by the action of heat.“

Diese verstärkten Linien der verschiedenen Elemente, wie sie mit dem grossen Inductor und einem Rowlandschen Gitter photographisch gefunden worden, vereinigt Lockyer zu einem Spectrum, welches er „test spectrum“ nennt, um damit die Spectra verschiedener Himmelskörper zu vergleichen.

Er macht zuerst darauf aufmerksam, dass das Spectrum der Chromosphäre wesentlich abweicht von dem gewöhnlichen Sonnenspectrum, dass sie eine Menge unbekannter Linien enthält. Da sie den heissesten Theil der Schichten der Sonne bildet, in welcher die Fraunhoferschen Linien erzeugt werden, so kann man erwarten, dass wenn Dissociation thätig ist, die unbekannten Linien eben Linien höherer Temperatur sind. In der That findet Lockyer, dass im Grossen und Ganzen das test spectrum sich im Chromosphärespectrum vorfindet.

Ich will nicht verschweigen, dass dieser Vergleich mit dem Spectrum der Chromosphäre seine grossen Bedenken hat. Die Kenntniss dieses Spectrums ist immerhin noch sehr gering, und sein Ursprung zweifelhaft. Aber ich will mich damit begnügen, den Vergleich von Lockyer anzuführen, und auf die Photographie hinzuweisen, die er zur Bekräftigung seiner Ansicht veröffentlicht hat.[2]

Noch viel auffallender ist aber der Vergleich mit den Sternen; es findet sich, dass eine ganze Reihe bis dahin als unbekannt bezeichneter Linien durch die verstärkten Linien erklärt wird. Lockyer findet einen Stern, α Cygni, dessen Spectrum im Wesentlichen identisch ist mit seinem test spectrum, und

---

1) J. N. Lockyer, Inorganic evolution, p. 32. London bei Macmillan & Co., 1900.

2) Siehe die Bemerkungen von A. Schuster, On the chemical constitution of stars. Proc. Roy. Soc. 61. p. 209—213 (1897), und die Antwort von Lockyer: Inorganic evolution. p. 146 u. ff.

er sagt in Bezug darauf: „For twenty years I have longed for an incandescent bottle in which to store what the centre of the spark produces. The stars have now provided it.“ In Fig. 21 ist nach Lockyers Photographie das Spectrum des Sternes und darunter das Testspectrum wiedergegeben; man wird ohne Weiteres zugeben, dass die Uebereinstimmung sehr auffallend ist.

Die hypothetischen Dissociationsproducte, welche den verstärkten Linien entsprechen, hat Lockyer, um sie kurz bezeichnen zu können, Proto-Elemente genannt, und so spricht er von Proto-Eisen, Proto-Calcium u. s. w. Die Hauptlinien, durch welche diese Elemente characterisirt sein sollen, sind folgende: Proto-Wasserstoff: 4542,7 [1]), Proto-Magnesium: 4481,3; Proto-Calcium: 3933,8; Proto-Eisen: 4233,3; Proto-Titan: 4444,0; Proto-Kupfer: 4556,1; Proto-

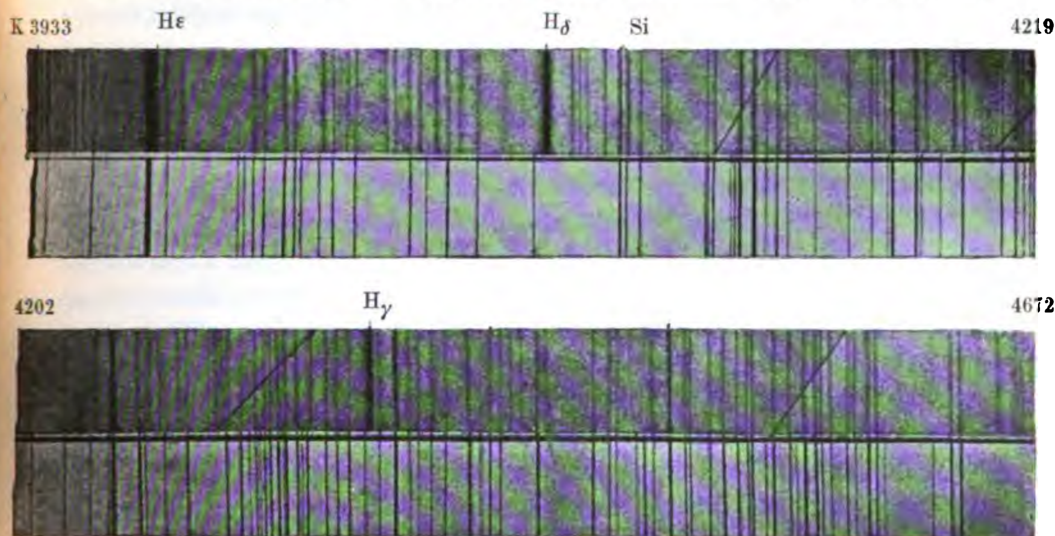


Fig. 21.

Mangan: 4344,4; Proto-Nickel: 4067,4; Proto-Chrom: 4588,8; Proto-Vanadium: 4053,9; Proto-Strontium: 4215,7.

Auf die weiteren Schlüsse, die Lockyer aus der Vergleichung der Sternspectra zieht, will ich hier nicht eingehen. Näheres findet man ausser in den Orginalabhandlungen in dem schon citirten Buche: Inorganic evolution. Ich will nur erwähnen, dass Lockyer annimmt, in dem heissesten Sterne sei nur Wasserstoff vorhanden, dann kommt bei abnehmender Temperatur Helium dazu, dann Magnesium, Calcium, Sauerstoff, Stickstoff, Kohle, Silicium, dann die Schwermetalle.

193. Es sind damit die wesentlichsten Punkte, welche Lockyer für die Dissociationstheorie im Lauf der Jahre herangezogen hat, angeführt. Einzelne von ihnen mussten ohne Weiteres aufgegeben werden, auch gegen die übrigen kann man mehr oder weniger begründete Bedenken erheben, und man wird zugeben,

1) Dies ist eine Linie der zweiten Nebenserie des Wasserstoffs.

dass kein einziger von den Beweisen zwingend ist; alle angeführten Erscheinungen lassen sich auch anders, wenn auch schwerer, erklären. Betrachtet man aber alle Erscheinungen zusammen, und bedenkt man, wie viele verschiedenartige Beobachtungen sich durch die Dissociationstheorie ungezwungen und einheitlich erklären lassen, so wird man doch zum Schlusse kommen, dass die Theorie berechtigt ist, wenn auch vielleicht nicht in der ihr von Lockyer gegebenen Ausdehnung, nach welcher die Dissociationsproducte verschiedenen Elementen gemeinsam sein sollten.

Dieser Schluss scheint mir zur Gewissheit erhoben zu werden durch eine ganze Anzahl neuerer Beobachtungen, welche denn auch Lockyer in seinem neuesten Buche[1] in sehr geschickter Weise verwerthet. Ich will diese Erscheinungen in anderer Reihenfolge besprechen, indem ich mit derjenigen anfange, die mir am beweiskräftigsten zu sein scheint.

Als es Zeeman glückte, den so lange Zeit vergeblich gesuchten Einfluss des magnetischen Feldes auf das Spectrum nachzuweisen, fand er eine Erklärung für die beobachtete Spaltung der Spectrallinien in zwei oder mehr Componenten in der Theorie von Lorentz. Sie nimmt bekanntlich an, dass zu der Lichtbewegung der Ionen eine Kreisbewegung in Ebenen senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien hinzugefügt wird, sobald die Lichtquelle in ein magnetisches Feld gebracht wird. Es wird also kurz gesagt (Ausführliches siehe in dem Kapitel IX) die Bewegung des emittirenden Theilchens geändert. Wir müssen daraus den Schluss ziehen, dass alle Spectrallinien, die von demselben Theilchen ausgesandt werden, in genau derselben Weise verändert werden, und umgekehrt: sobald zwei Spectrallinien sich im Magnetfeld verschieden verhalten, können sie nicht von demselben Theilchen herrühren.

Nun zeigen die Versuche[2]) erstlich einmal, dass die Linien der Bandenspectra gar nicht beeinflusst werden. Wie das die Theorie erklären kann, geht uns hier nichts an; jedenfalls ist damit der Beweis geliefert, dass die Bandenspectra von ganz anders gebauten Theilchen ausgesandt werden, als die Linienspectra.

Ferner findet man sofort, dass die verschiedenen Linien desselben Elementes sich ganz verschieden verhalten: einige werden in Triplets, andere in viel mehr Linien zerspalten, wieder andere bleiben unverändert. Also auch hier sind wir zum Schlusse gezwungen: im Dampf sind verschieden gebaute Moleceln oder Atome vorhanden, die Linien des Spectrums werden von verschiedenen Ionen erzeugt, das Spectrum erscheint als die Summirung zahlreicher einzelner Spectra. Man würde nun wohl vermuthen, dass die gesetzmässig gelagerten Linien eines Spectrums zusammengehören und von demselben Atom stammen, oder wenigstens, dass z. B. die Linien einer Triplet-Serie sich gleich verhalten. Aber das wird durch die Erfahrung widerlegt: nehmen wir

1) Sir Norman Lockyer, Inorganic evolution as studied by spectrum analysis. London bei Macmillan & Co. 1900. 8°, 191 pp.

2) Die Versuche und die Litteraturangaben siehe im IX. Kapitel.

irgend ein Triplet der ersten Nebenserie, z. B. des Hg, so zeigt sich, dass jede der drei Linien anders umgestaltet wird. Dagegen findet sich, dass die ersten Linien aller Triplets einer Serie sich identisch verhalten, ebenso alle zweiten Linien und die dritten, und wir werden annehmen können, dass die sich gleich verhaltenden Linien von einem Atom herrühren. Wir dürfen danach nicht von Serien von Paaren oder Triplets sprechen, sondern von Linienserien, deren je zwei oder drei zusammenliegen. Wenn man somit z. B. im Spectrum des Na von drei Serien von Paaren sprach, werden wir jetzt sagen müssen, Na besitze sechs Serien von Linien, und wir werden annehmen müssen, dass im Natriumdampf wenigstens sechs verschiedene schwingende Theilchen vorhanden sind.[1] Ich glaube nicht, dass es eine andere Erklärung für diese Thatsache giebt und dann wäre damit der Zerfall der Molecel in verschiedenartige Producte bewiesen.

194. Eine zweite Beobachtung, die zu demselben Schlusse führt, verdanken wir E. C. Pickering: vom Wasserstoff kennen wir im Laboratorium zwei verschiedene Spectra, das sogen. zweite Spectrum, auch wohl weisses Spectrum genannt, welches zahlreiche Linien enthält, und das eigentliche Linienspectrum, aus einer einzigen Linienserie bestehend (welche freilich nach Michelson auch noch aus Doppellinien besteht). Wir haben damit schon zwei verschiedene Molecel des Wasserstoffs. Nun hat Pickering[2] im Spectrum des Sternes ζ Puppis eine neue Linienserie entdeckt, über deren Zugehörigkeit zu Wasserstoff kein Zweifel bestehen kann; die beiden Serien bilden offenbar die erste und zweite Nebenserie des Wasserstoffs. Im Laboratorium ist es noch nie gelungen, Linien dieser zweiten Serie zu erzeugen noch viel weniger solche einer hypothetischen Hauptserie. Wenn somit dadurch der Beweis geliefert ist, dass die Serien getrennt vorkommen können, so müssen wir schliessen, dass sie von anderen schwingenden Theilchen erzeugt werden.

Einen dritten Beweis liefert die Erscheinung, dass die Spectrallinien durch Druck verschoben werden, welche zuerst von Jewell[3] entdeckt, dann durch Humphreys und Mohler[4] genauer studirt worden ist. Dabei hat sich zu-

1) Noch viel complicirter werden die Verhältnisse z. B. bei Sauerstoff. Wir kennen hier 1) das Absorptionsspectrum des Ozon. 2) Das Absorptionsspectrum des kalten Sauerstoffs, A, B, α der Sonne. 3) Die Absorptionsbanden, deren Intensität nach Janssen mit dem Quadrat der Dichte wächst. 4) Ein continuirliches Emissionsspectrum. 5) Das Bandenspectrum des negativen Pols. 6) Das gewöhnliche linienreiche Linienspectrum. 7) Das Serienspectrum, welches nach Runge und Paschen mindestens 2 Serien von Triplets und 2 Serien von Paaren besitzt, daneben aber noch überzählige Linien. Rechnen wir also für letzteres Spectrum 11 verschiedene schwingende Theilchen, für das gewöhnliche Linienspectrum nur eins, was ja jedenfalls viel zu wenig ist, so hätten wir schon 17 verschiedene Formen, in welchen Sauerstoff vorkommen kann. Aehnliche Betrachtungen siehe bei Lockyer, Inorganic evolution, Kap. 23.

2) Näheres darüber siehe im Kapitel über Gesetzmässigkeiten.

3) L. E. Jewell, The coincidence of solar and metallic lines. Astrophys. J. 3. p. 89—113 (1896).

4) W. J. Humphreys and J. F. Mohler, Effect of pressure on the wave-lengths of lines in the arc-spectra of certain elements. Astrophys. J. 3. p. 114—137 (1896). — J. F. Mohler,

nächst herausgestellt, dass die Linien der Bandenspectra sich nicht verschieben, also auch hier werden die Theilchen, welche die Banden emittiren, als von ganz anderer Beschaffenheit characterisirt, als die, welche Linienspectra emittiren. Dann aber hat sich, wie beim Zeeman-Phänomen gezeigt, dass nicht alle Linien eines Elementes gleich stark verschoben werden, sondern, dass die Linien in zusammengehörige Gruppen geordnet werden können, die sich gleich verhalten. Auch hier spielen wieder die zu Serien gehörenden Linien eine besondere Rolle. Ueber das Detail sehe man das folgende Kapitel.

Auch das ungemein verschiedene Verhalten der Linien eines Spectrums in Bezug auf Verbreiterungserscheinungen, die ebenfalls im nächsten Kapitel besprochen werden, lässt sich hier anführen. Wenn wir finden, dass bei Veränderung von Dichte, Temperatur oder Stärke der electrischen Anregung einzelne Linien ganz unverändert scharf bleiben, andere desselben Spectrums sich ungemein verbreitern, so kann unmöglich derselbe schwingende Körper beide erzeugen. Diese Annahme wird noch bestärkt, wenn man sieht, dass solche verschieden verbreiterte Linien sich auch verschieden in Bezug auf Wirkung des Druckes, der Selbstinduction, umgebender Gase u. s. w. verhalten, so dass im Grossen und Ganzen durch alle diese Merkmale ein Spectrum in dieselben Gruppen von Linien zerfällt.

195. Es lassen sich noch eine Reihe von Thatsachen anführen, welche sehr deutlich für die Möglichkeit verschiedener Atom-Aggregate sprechen. Zuerst sei die sehr interessante Beobachtung von Janssen[1]) angeführt, dass im kalten Sauerstoff zwei Arten von Absorptionsbanden auftreten: die einen gehorchen dem gewöhnlichen Absorptionsgesetz, dass ihre Dunkelheit sowohl proportional der Dicke als der Dichte der Schicht wächst, während die zweite Art bei unverändertem Druck auch proportional der Dicke, aber bei verändertem Druck proportional dem Quadrat der Dichte wächst. Die ersten Banden sind die wohl bekannten Gruppen A, B, α des Sonnenspectrums, die zweiten waren nicht in Linien auflösbar.

Die einfachste Erklärung dieser Thatsache ist die Annahme, die zweite Art von Banden verdanke ihren Ursprung complicirter gebauten Moleceln; es ist dann plausibel, dass die Zahl dieser Aggregate dem Druck proportional wächst. Bei verdoppeltem Druck werden also in der Masseneinheit doppelt so viel dieser complicirteren Aggregate vorhanden sein; da ausserdem die

---

The effect of pressure on wave-length. Astrophys. J. **4**. p. 175—181 (1896). — W. A. Humphreys, A further study of the effect of pressure on the wave-lengths of lines in the arc-spectra of certain elements. Astrophys. J. **4**. p. 251—262 (1896); Changes in the wave-frequencies of the lines of emission spectra of elements, their dependence upon the elements themselves and upon the physical conditions, under which they are produced. Astrophys. J. **6**. p. 169—232 (1897).

1) J. Janssen, Sur l'application de l'analyse spectrale à la mécanique moléculaire et sur les spectres de l'oxygène. Rep. Brit. Ass. 1880, p. 547—554. Siehe auch dazu G. D. Liveing and J. Dewar, On the refraction and dispersion of liquid oxygen and the absorption spectrum of liquid air. Phil. Mag. (5) **40**. p. 268—272 (1895), auch C. R. **121**. p. 162—164 (1895).

Masse in gegebenem Volumen proportional dem Druck wächst, so muss die Absorption in einer Röhre, die nur von der Zahl der getroffenen absorbirenden Theilchen abhängt, proportional mit dem Quadrat des Druckes wachsen.

Eine zweite hierher gehörende Erscheinung kann man mit E. Wiedemann[1]) im Verhalten des Jods finden. Geschmolzenes Jod sieht braun aus, ebenso Lösungen in Alcohol, während Joddämpfe und Lösungen in CS_2 violett aussehen. Wiedemann erklärt das durch die Annahme, das Jodmolecel sei in beiden Fällen verschieden zusammengesetzt, also natürlich bei brauner Farbe complicirter, bei violetter einfacher. Dann sollte man annehmen, dass bei starker Abkühlung eine violette Lösung braun, bei starker Erhitzung eine braune Lösung violett werde. Beides bestätigt sich: Die Lösung in CS_2 wird bei -80^0 braun, eine Lösung in Fettsäureäther wird bei $+80^0$ violett. Ebenso findet Ebert[2]), dass in Joddampf mit steigender Temperatur die Absorption im Violett, die der braunen Farbe entspricht, immer mehr abnimmt.

Ganz entscheidend sind diese Versuche nur aus dem Grunde nicht, weil nach Beckmann[3]) die Dampfdruckerniedrigung in beiden Lösungen auf das gleiche Molecel schliessen lässt, während Gautier und Charpy[4]) nach der Gefrierpunktserniedrigung verschiedene Moleceln annehmen.

196. Endlich möchte ich noch einen auf ganz anderem Gebiete liegenden Beweis anführen, den J. J. Thomson[5]) giebt. Die optische Theorie von Lorentz giebt einen Ausdruck für den Zusammenhang zwischen dem Brechungsexponent (oder der Dielectricitätsconstante) eines Dampfes für Licht von bestimmter Schwingungszahl und zwischen der Masse und Ladung eines Ions und der Zahl der Ionen, welche mit dieser Schwingungszahl schwingen. Thomson führt die Rechnung zum Beispiel für He durch unter der Annahme, dass alle Moleceln des Gases gleich schwingen, oder mit anderen Worten, dass die Linie D_3 von allen vorhandenen Moleceln ausgesandt wird. Dabei finden sich aber Werthe der Dielectricitätsconstante, welche viel zu gross sind, und Thomson schliesst daraus, dass nicht alle Moleceln zu der Linie D_3 beitragen, sondern nur ein kleiner Theil aller, während die anderen andere und andere Linien emittiren. Das Spectrum erscheine danach als die Summe zahlreicher Spectra, die von verschiedenen Aggregaten ausgesandt werden. Thomson fügt noch hinzu, so erkläre sich auch leicht die grosse Veränderlichkeit der

1) E. Wiedemann, Optische Notizen. Sitzber. d. physik.-medic. Soc. zu Erlangen 1887; ferner Wiedem. Ann. **41**. p. 299—301 (1890). Siehe auch F. Stenger, Ueber die Gesetzmässigkeiten im Absorptionsspectrum eines Körpers. Wiedem. Ann. **33**. p. 577—586 (1888).

2) H. Ebert, Sitzungsber. d. physic.-medic. Soc. zu Erlangen 1889.

3) E. Beckmann, Ueber die Moleculargrösse des Jods, Phosphors und Schwefels in Lösungen. Zs. physical. Chem. **5**. p. 76—82 (1890).

4) H. Gautier et G. Charpy, Sur l'état de l'iode en dissolution. C. R. **110**. p. 189—191 (1890). Zu demselben Resultat kommen Paternò e Nasini, Zs. physical. Chem. **4**. p. 539 (1889) und M. Loeb, Zs. physical. Chem. **2**. p. 606—612 (1888).

5) J. J. Thomson, On a view of the constitution of a luminous gas suggested by Lorentz's theory of dispersion. Arch. Néerl. (2) **5**. p. 642 - 643 (1901).

Spectra und es zeige sich, dass die Zahl der Linien eines Spectrums nichts mit der Zahl der Freiheitsgrade eines Molecels zu thun habe.

197. Alle diese Erscheinungen scheinen mir unwiderleglich die Zerlegbarkeit der Atome in kleinere und verschieden beschaffene Theile nachzuweisen, und damit die erste Hypothese, welche in Lockyers Dissociationstheorie steckt, zu bestätigen, und unter diesem Gesichtspunkt erlangen dann auch Lockyers Beobachtungen erhöhte Bedeutung. Dagegen lassen sie den zweiten Theil seiner Hypothese, dass nämlich die Dissociationsproducte verschiedener Elemente identisch sein können, unbewiesen. Trotzdem wird man sich theoretisch der Berechtigung auch dieses Theiles nicht verschliessen können. Es ist eine altbekannte und logisch allein befriedigende Annahme, dass es nur eine Art von Materie gebe, und dass unsere Elemente nur durch verschiedenen Aufbau aus dieser Materie entstanden seien. Diese Anschauung findet ja auch eine mächtige Stütze in dem periodischen System der Elemente. Danach aber müssen wir bei fortgesetzter Dissociation schliesslich von allen Elementen zu denselben Theilchen der Urmaterie kommen. Bekanntlich glaubt J. J. Thomson diese Urmaterie als Träger der Electricität in den Kathodenstrahlen erkannt zu haben. Ohne näher auf diese, wie mir scheint, noch sehr hypothetische Erklärung einzugehen, will ich doch noch erwähnen, dass Thomson die Masse dieser Corpusceln, wie er die kleinsten Theilchen nennt, zu etwa ein Tausendstel bis ein Zweitausendstel der Masse eines Wasserstoffatoms bestimmt zu haben meint. Die von Thomson gefundenen Erscheinungen sind jedenfalls sehr interessant und wichtig, ob aber die Messungen und die Deutung, welche er den Erscheinungen giebt, richtig sind, habe ich hier nicht zu discutiren.

Wenn wir nun zum Schlusse noch einmal einen Blick auf die verschiedenen Erklärungen für die Veränderlichkeit der Spectra werfen, so scheint mir, dass alle drei ihre Berechtigung haben und in den verschiedenen Fällen herangezogen werden müssen. Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass nach dem Kirchhoffschen Gesetz oder nach den Betrachtungen von Zöllner die Menge des Dampfes die Intensitätsverhältnisse der Linien bis zu einem gewissen Grade beeinflussen kann und muss. Beispiele, die möglicher Weise so zu erklären sind, haben wir in den Linien des Ca nach Huggins und in den Linien des Magnesiums nach den Beobachtungen von Liveing und Dewar besprochen. Aehnlich wie die Dicke der emittirenden Schicht muss auch die Dichte wirken, aber mit der Einschränkung, dass der Dampf immer noch dünn bleiben muss. Sonst aber kann grössere Dichte in doppelter Weise anders wirken: erstens wird die Zeit der Stösse gegen die Zeit der freien Bewegung wachsen, und dadurch werden die bei den Stössen erzwungenen Schwingungen stärker wachsen, als wenn nur die Dicke der emittirenden Schicht geändert wird. Zweitens aber werden durch vermehrte Dichte moleculare Zusammenlagerungen befördert werden, und dann kann eine fundamentale Aenderung des Spectrums, die von ganz anderer Grössenordnung ist, eintreten.

Zweifellos erscheint mir, dass die Zöllnersche Anschauung nicht im Stande ist, die Uebergänge zu verschiedenen Stufen des Spectrums zu erklären.

Auch die Annahme, dass das Spectrum von der Art der Stösse zwischen den Moleceln beeinflusst wird, wird in einzelnen Fällen zutreffend sein. Aber ich möchte diesen Einfluss wesentlich auf die Stärke der Stösse beschränken, d. h. einen Einfluss der Temperatur annehmen, in dem Sinne, dass namentlich kürzere Wellenlängen durch steigende Temperatur verstärkt werden. Die Erzeugung der verschiedenen Spectralstufen durch veränderte Stösse halte ich für ausgeschlossen, und ich möchte auch nicht zu viel Gewicht auf eine mögliche Veränderung des Spectrums durch Zusammenstösse mit anderen chemischen Atomen legen.

So bleibt uns als Hauptursache für die Veränderlichkeit der Spectra die Veränderung des molecularen Baues, indem sich entweder die Atome bei unveränderter Anzahl anders anordnen, oder indem das Molecel aus einer verschiedenen Anzahl von Atomen aufgebaut ist; wahrscheinlich wird letzteres am häufigsten eintreten. Diese Dissociationshypothese im engeren Sinne ist allein geeignet, die Uebergänge vom continuirlichen zum Banden- und zum Linienspectrum zu erklären, sie wird aber vermuthlich auch für die meisten anderen kleineren Aenderungen, welche beobachtet sind, die einfachste und ungezwungenste Erklärung ergeben.

Leider sind hier wie überall in der Spectroscopie, wenn man näher zusieht, die experimentellen Kenntnisse noch viel zu gering. Es wäre dringend nöthig, dass für verschiedene Substanzen die Spectra unter allen möglichen Bedingungen genauer untersucht würden, und das Verhalten der einzelnen Linien verfolgt würde. Dabei wäre es freilich wünschenswerth, die Anwendung von electrischen Entladungen so viel wie möglich aus dem Spiel zu lassen, weil die dadurch eingeführten Bedingungen noch weniger bekannt sind, als bei hohen Temperaturen. Aber der electrische Ofen sollte herangezogen werden, man würde dann von der Flamme bis zu ihm ein Temperaturintervall von etwa 2000 zur Verfügung haben, und dadurch wahrscheinlich die Einsicht in die Vorgänge erheblich erweitern können. Es käme dabei namentlich auf die Zwischenstufen an, der jetzige Sprung von der Flamme oder vom Knallgasgebläse zum Bogen ist zu gross. Die Spectroscopie, die Chemie und die Astrophysik würden in gleichem Maasse durch solche Untersuchungen gewinnen.

d) Continuirliches Spectrum der Gase.

198. Ich habe drei verschiedene Stufen der Spectra unterschieden, das continuirliche Spectrum [1]), das Bandenspectrum und das Linienspectrum. Auf

---

1) Eine nicht ernst zu nehmende Betrachtung stellt Décombe [C. R. **133**. p. 282—284 (1901)] an. Er sagt, da jedes Molecel nur bestimmter Schwingungen fähig sei, könne auch das Spectrum fester Körper nicht eigentlich continuirlich sein. Im Innern des Körpers seien alle Moleceln identischen Kräften ausgesetzt, aber in der Oberfläche werden der Abstand und die

das erste will ich noch mit einigen Worten zurückkommen.[1]) Alle festen Körper geben uns beim Glühen das continuirliche Spectrum, wenn wir von einigen seltenen Erden absehen, und man nahm anfangs an, dass es für sie characteristisch sei, während die Gase ein discontinuirliches Spectrum liefern sollten. Wenn jede leuchtende Flamme ein continuirliches Spectrum liefert, so konnte man diesen Widerspruch erklären, indem man sagte, in den Flammen befinden sich Kohletheilchen, welche das continuirliche Spectrum erzeugen, und ebenso wird man das starke continuirliche Spectrum, welches z. B. sichtbar ist, wenn man metallisches Natrium oder Phosphor verbrennt, auf ausgeschiedene Oxydtheilchen zurückführen können.

Aber bald fand man, dass auch die Gase in Geisslerröhren oder bei der Verbrennung in Fällen, wo keine Ausscheidung fester Theile anzunehmen ist, (z. B. CO + O), ein continuirliches Spectrum geben können. Solche Beobachtungen hat z. B. schon Plücker[2]), dann namentlich Dibbits[3]) gemacht. Zur Erklärung wurde die Theorie der molecularen Stösse herangezogen und entweder angenommen, dass grosse Dichte[4]) oder hohe Temperatur[5]) das continuirliche Spectrum erzeuge; im ersten Falle sollte die Unfreiheit der Atome und die Häufigkeit der Stösse, im zweiten ihre Heftigkeit alle möglichen Schwingungen hervorrufen, so dass die characteristischen Schwingungen verdeckt werden.

Erst Schuster[6]) zog auch für diese Erscheinung die Theorie der molecularen Structur heran, als er fand, dass Sauerstoff in Geisslerröhren unter kleinem Druck und unter Bedingungen, welche eine geringe Temperatur erwarten lassen, ein continuirliches Spectrum zeigen könne.

Man wird also auch hier zweifellos bald die eine, bald die andere Erklärung gelten lassen müssen; das continuirliche Spectrum des Wasserstoffs ist in seinem Wesen offenbar verschieden von dem des Sauerstoffs.[7])

Kräfte variabel; daher ändere sich hier das Spectrum, und die Superposition aller verschiedenen Spectra gebe das continuirliche Spectrum. Das benutzt er, um den Abstand der Moleceln zu berechnen. Die stärkste Dispersion, welche man bisher erreicht habe, gebe ein Spectrum von 15 m Länge im Sichtbaren. Wenn das einzelne Spaltbild 50 μ Breite habe, so sei das Spectrum aus 3×10^5 Bildern zusammengesetzt. Indem er dann annimmt, jedes Molecel strahle 100 verschiedene Linien aus, u. s. w., findet er, der Abstand je zweier Molecel müsse $\frac{1}{30000}\mu$ betragen. Seine Theorie erkläre auch sehr schön, weshalb Gase kein continuirliches Spectrum geben könnten(!): sie hätten keine Oberflächenspannung.

1) Vergl. § 164.

2) Siehe z. B. J. Plücker, Analyse spectrale, Cosmos **21**. p. 283—288, 312—315 (1862).

3) H. C. Dibbits, Ueber die Spectren der Flammen einiger Gase. Pogg. Ann. **122**. p. 497—545 (1864).

4) Das ist z. B. gewöhnlich für Wasserstoff in Geisslerröhren angenommen.

5) Für Wirkung der Temperatur spricht sich z. B. Plücker aus, besonders entschieden auch A. Wüllner, Pogg. Ann. **147**. p. 321—353 (1872) und C. R. **85**. p. 280—281 (1877). Lecoq de Boisbaudran will beide Wirkungen gelten lassen: C. R. **77**. p. 937—940 (1873).

6) A. Schuster, Spectrum of oxygen. Phil. Trans. **170**, I. p. 37—54 (1879).

7) Auch Ciamician sagt, es gebe zwei ganz verschiedene Arten des continuirlichen Spectrums: Wien. Ber. **78**, II. p. 867—890 (1878).

Ich habe schon an anderer Stelle bemerkt, dass ich für sehr wahrscheinlich halte, dass in vielen Fällen das continuirliche Spectrum nur ein undeutliches Bandenspectrum ist, dessen Linien so nahe liegen oder so weit verbreitert sind, dass sie bei ungenügender auflösender Kraft des Instrumentes zusammenfliessen. Ein besonderes instructives Beispiel dafür fanden Liveing und Dewar[1]), welches ich schon angeführt habe (§ 164): Der Dampf einer organischen Metallverbindung gab brennend ein continuirliches Spectrum, welches sich aber bei starker Verdünnung des Dampfes durch Wasserstoff als Bandenspectrum zeigte. Aehnliches ist für Absorptionsspectra häufig beobachtet.

Alle in neuerer Zeit untersuchten Bandenspectra sind aus zahllosen feinen Linien zusammengesetzt. Aber namentlich in der älteren Litteratur findet man häufig Angaben, nach denen man Banden als Stücke eines continuirlichen Spectrums betrachten müsse, Stücke, welche theils nach einer, theils nach beiden oder auch nach keiner Seite scharf begrenzt sind. Ich glaube, dass alle diese Angaben auf ungenügender Auflösung beruhen, dass in Wahrheit sämmtliche Bänder aus gesetzmässig gelagerten Linien bestehen. Die im rothen und gelben Theile des Spectrums liegenden Calciumoxydbanden sind z. B. häufig als solche continuirliche Bänder beschrieben; im Bogenspectrum habe ich sie indessen in ungemein enge Linienpaare aufgelöst erhalten. Vielleicht reicht auch das grosse Rowland sche Gitter nicht in allen Fällen zur Auflösung, aber jene alten Angaben sind meist mit ein oder zwei Prismen gewonnen.

199. Bei den discontinuirlichen Spectren zeigt sich sehr häufig ein schwaches continuirliches Spectrum, welches sich über ein grösseres oder kleineres Gebiet von Wellenlängen erstreckt. Diesem „continuirlichen Grund“ ist bei Spectralbeobachtungen im Allgemeinen sehr wenig Aufmerksamkeit geschenkt worden, was zum Theil daran liegen mag, dass bei verschiedener auflösender Kraft und Dispersion der Instrumente die Enden des continuirlichen Grundes verschieden zu liegen scheinen, bei sehr grosser Dispersion der Grund in den meisten Fällen ganz unsichtbar wird. Für die genauere Fixirung der Lage des continuirlichen Spectrums treten also dieselben Schwierigkeiten auf, wie für die Fixirung einer Absorptionsbande; nur photometrisch oder besser bolometrisch würde man genauere Auskunft erhalten. Es scheint aber, als ob der continuirliche Grund auch durchaus characteristisch für das betreffende Spectrum sei.

Der continuirliche Grund tritt sowohl bei Flammenspectren, als auch bei Bogen- und Funkenspectren auf. Bei Bogenspectren darf man damit natürlich nicht den continuirlichen Grund verwechseln, der entsteht, wenn auch das Licht der positiven Kohle auf den Spalt fällt.

Für die Erklärung stehen zwei Wege offen: entweder nimmt man an, dass dieselben Theilchen, welche die Linien erzeugen, auch den Grund bedingen, also gasförmige Moleceln; oder man nimmt an, dass andere Theilchen,

1) G. D. Liveing and J. Dewar, Note on the spectra of the flames of some metallic compounds. Proc. Roy. Soc. 52. p. 117—123 (1892).

und zwar feste, den continuirlichen Grund geben, das Spectrum also eine Superposition zweier Spectra sei.

Bei der ersten Erklärung wird man annehmen können[1]), dass der continuirliche Grund durch die Moleceln erzeugt wird, die sich gerade beim Zusammenstoss mit anderen befinden; denn in diesen Momenten können ausser den Eigenschwingungen der Atome alle möglichen anderen Schwingungen erregt werden, die aber sehr schnell abklingen. Damit stimmt die Thatsache überein, dass in manchen Fällen der continuirliche Grund wächst mit zunehmender Dichte, und dass nach Ciamician[2]) das grade in solchen Fällen eintritt, wo der steigende Druck die Linien nicht verbreitert. — E. Wiedemann[3]) hat gemeint, dass vielleicht rotatorische Bewegungen der Molecüle den continuirlichen Grund erzeugen.

Die zweite Annahme, dass feste oder flüssige Theilchen die Ursache der Erscheinung bilden, ist wohl zuerst von Cazin[4]) ausgesprochen worden. Er beobachtet, dass bei Funken durch verdichtete Gase der continuirliche Grund mit dem Druck wächst und schliesslich blendend hell wird im eigentlichen Funken, während in der Aureole die Linien des Gases, aber auch solche der Electroden und Wände des Gefässes ganz scharf bleiben. Hartley[5]) nimmt an, der continuirliche Grund werde von glühenden Oxydtheilchen der Metalle erzeugt, da er beobachtet, dass er in den Funkenspectren der nicht oxydirbaren Metalle, z. B. Au, Ag, Pt, fehle. Auch die Metalle mit flüchtigen Oxyden: Hg, Jr, Tl, Zn, Cd zeigten den Grund nicht. Dagegen trete er stark auf bei allen Metalloiden, auch wenn sie flüchtige Oxyde besitzen, z. B. bei Te, As, Sb, Bi.

Dieses auffallende Verhalten der Metalloide ist nicht aufgeklärt. Vielleicht kann man daraus den Schluss ziehen, dass der continuirliche Grund nicht von Oxyden, sondern von ungewöhnlich grossen Molecularcomplexen erzeugt wird. Dass die Metalloide vor allen anderen Elementen befähigt sind, verschiedenartige Complexe zu bilden, ist bei der Dissociationshypothese besprochen worden.

Snow[6]) fand, dass metallisches Natrium, in der Bunsenflamme verbrennend, einen starken continuirlichen Grund zwischen 1 μ und 1.8 μ besitzt, der mit dem Bolometer gemessen wurde. In der Knallgasflamme verschwand er. Snow meint, er rühre von Natriumoxyd her, welches in der Knallgasflamme dissociirt werde.

1) Siehe H. Kayser, Lehrbuch der Spectralanalyse, p. 98. Berlin bei Springer 1883.

2) G. Ciamician, Ueber den Einfluss der Dichte und der Temperatur auf die Spectren von Dämpfen und Gasen. Wien. Ber. **78**, II. p. 867—890 (1878).

3) E. Wiedemann, Untersuchungen über die Natur der Spectra. Wiedem. Ann. **5**. p. 500—524 (1878). Siehe p. 509.

4) A. Cazin, Sur les spectres de l'étincelle d'induction dans l'azote. L'Institut (2) **4**. p. 154—155 (1876). — Sur le spectre de l'étincelle électrique dans un gas comprimé. C. R. **84**. p. 1151—1154 (1877). Siehe auch: La spectroscopie, p. 87 ff. Paris 1878.

5) W. N. Hartley, On the physical characters of the lines in the spark spectra of the elements. Proc. Roy. Soc. **49**. p. 448—451 (1891).

6) B. W. Snow, On the continous spectrum of sodium. Physical Review 1. p. 296—298 (1893).

KAPITEL V.

EINFLUSS VON DRUCK, TEMPERATUR, ENTLADUNGSART AUF DIE SPECTRA.

ERSTER ABSCHNITT.

Verbreiterung der Linien.

200. Wir haben im vorigen Kapitel die Veränderlichkeit der Spectra innerhalb grosser Stufen besprochen, welche das Aussehen des Spectrums vollständig ändern kann; jetzt haben wir andere Veränderungen zu erörtern, welche bei unveränderter Spectralstufe eintreten und sich auf das Aussehen der einzelnen Linien beziehen.

Es war schon sehr frühe aufgefallen, dass dieselben Linien unter Umständen als ganz scharfe Linien erscheinen, unter anderen Umständen aber als breite Bänder, und dass alle Zwischenstufen zwischen diesen Grenzfällen erhalten werden können. Das auffallendste und am längsten bekannte Beispiel derart bietet der Wasserstoff dar: lässt man durch dies Gas bei Atmosphärendruck Funken gehen, so erhält man ein nahezu continuirliches Spectrum, in welchem man nur mühsam die Zusammensetzung aus den ungeheuer verbreiterten Linien des Wasserstoffs erkennt. In dieser Form zeichnete zuerst Ångström[1]) das Wasserstoffspectrum. Schliesst man aber das Gas in Geisslersche Röhren ein und vermindert allmählich den Druck, so sieht man, wie das Licht sich immer mehr auf die Stellen der Spectrallinien concentrirt, und gelangt schliesslich im sichtbaren Theil zu drei, resp. vier ganz scharf begrenzten Linien.

Bei diesem Versuche liegt es nahe, anzunehmen, dass der Druck das Maassgebende für die Breite einer Linie sei, und das ist in der That anfangs vielfach angenommen worden. Aber andere Versuche zeigen, dass diese Erklärung nicht die richtige sein kann: bringen wir in eine Flamme Spuren eines Natriumsalzes, so erhalten wir ganz scharfe Linien. Je mehr Salz eingeführt wird, desto breiter werden die beiden D-Linien, bis sie zu einem einzigen breiten Bande zusammengeflossen sind. Hier ist der Druck offenbar unverändert der der Atmosphäre geblieben, nur die Dichte des Natriumdampfes hat sich geändert, und man wird so zu dem Schlusse geführt, dass auch beim Wasserstoff nicht der erhöhte Druck an und für sich, sondern die durch ihn bedingte erhöhte Dichte die Verbreiterung hervorgebracht hat.

---

1) A. J. Ångström, Optische Untersuchungen. K. Sv. Vet. Ak. Handl. 1853; Pogg. Ann. **94**. p. 141—165 (1855).

Aber auch hierdurch kommt man mit zahlreichen anderen Beobachtungen in Widerspruch: wenn wir durch ein Geisslerrohr, welches unter bestimmtem Drucke etwa mit Sauerstoff gefüllt ist, Entladungen eines Inductionsapparates einmal ohne, einmal mit eingeschalteter Leidner Flasche hindurchgehen lassen, so finden wir, dass im zweiten Falle die Linien erheblich breiter geworden sind. Von einer veränderten Dichte des Gases kann hier nicht gesprochen werden; aber wir wissen, dass durch Einschaltung der Leidner Flasche die bei jeder Entladung durchgehende Electricitätsmenge wesentlich erhöht ist, und wir können annehmen, dass damit auch die Temperatur des Gases gesteigert worden ist. Auch wenn wir bei dem ersten Versuche mit Wasserstoff die Dichte des Gases erhöhen, vermehren wir den Widerstand und damit die Temperatur. So hat eine ganze Anzahl von Spectroscopikern den Schluss gezogen, dass es weder der Druck noch die Dichte seien, welche die Verbreiterung hervorbringen, sondern die Temperatur. Freilich ist damit kaum der Versuch mit der Natriumflamme in Harmonie zu bringen.

Wir wissen aber ferner, dass durch das Einschalten der Leidner Flasche sich auch die Entladungsart geändert hat, es sind kräftige Schwingungen hervorgebracht worden. Man könnte also daran denken, dass überhaupt keiner der bisher genannten Umstände, sondern nur die Art der Entladung das Aussehen der Spectrallinien beeinflusst. Damit wären dann aber die Erscheinungen bei Flammen nicht erklärt, man müsste sie in der Behandlung der Frage vollkommen von den Gasen in Geisslerschen Röhren trennen.

201. Wie man aus diesen einleitenden Bemerkungen ersieht, liegen auch hier wieder die Verhältnisse sehr complicirt, und es ist noch sehr wenig Zuverlässiges bekannt; wir stossen überall auf Widersprüche in den Erklärungen und mit den Erklärungen.

Mit Druck oder Dichte, Temperatur und Entladungsart ändert sich nicht nur die Breite der Linien, sondern auch ihre Helligkeit, und damit ihre Sichtbarkeit. Wir werden auch diese Erscheinung zu besprechen haben, wenn auch nur sehr wenig wirkliche Messungen darüber vorliegen. Uebrigens berühren wir dabei vielfach Fragen, welche schon im vorigen Kapitel erörtert sind.

Endlich ist die Frage vielfach ventilirt worden, ob jene Grössen nicht auch die Lage einer Linie im Spectrum, ihre Wellenlänge, beeinflussen; darüber können wir nun, namentlich dank den Untersuchungen einiger amerikanischer Forscher, bestimmtere Antwort geben, als über die andern hier erwähnten Fragen.

Obgleich gerade an electrisch erregten Gasen die Verbreiterung zuerst beobachtet und discutirt worden ist, will ich mit den Flammen beginnen, zu welchen ich auch den Bogen rechne. Bei den Geisslerschen Röhren wird durch die Veränderung der Entladung mit jeder anderen Veränderung eben eine erhebliche Complication eingeführt, die die Untersuchung so erschwert hat, dass wir nach meiner Meinung über die Bedingungen der Verbreiterung bis heute noch so gut wie gar nichts wissen. Der Unterschied zwischen den

Flammenspectren und den electrisch erzeugten ist allerdings von den meisten Forschern nicht gemacht worden, sondern sie haben die Resultate des einen Gebietes ohne Weiteres auf das andere übertragen, sehr zum Schaden der Aufklärung.

a) Verbreiterung in Flammenspectren.

202. Der Erste, welcher die verkehrte Meinung aussprach, der Druck verbreitere die Linien und mache schliesslich das Spectrum dadurch zu einem continuirlichen, war Frankland[1]). Bei seinen bekannten Versuchen über Flammen liess er Wasserstoff mit Sauerstoff unter Drucken bis zu 10 Atmosphären verbrennen und fand, dass die Helligkeit der Flamme dauernd zunahm, das Spectrum ein continuirliches wurde. Gleichzeitig untersuchte er Gase in Geisslerschen Röhren und fand auch hier eine Zunahme der Lichtstärke mit wachsendem Druck und ein continuirlich werdendes Spectrum. Daraus zog er den obigen Schluss. Auf ihm basiren zahlreiche Folgerungen Lockyers[2]) aus den nächsten Jahren; z. B. wollte er aus der abnehmenden Breite der Wasserstofflinien mit zunehmender Höhe in der Chromosphäre den Beweis für den abnehmenden Druck sehen, und aus der Breite Schlüsse über die Grösse dieses Druckes ziehen. Ganz dieselbe Ansicht hatte übrigens schon vorher Ångström[3]) ausgesprochen, während — viel später freilich — Liveing und Dewar[4]) davor warnen. Später allerdings sagt Lockyer[5]), die Verbreiterung der Linien werde nicht sowohl durch den Druck, als durch die Dichte bedingt.

Gegen den Schluss von Frankland wendet sich St. Claire Deville[6]); er sagt, der steigende Druck steigere auch die Verbrennungstemperatur der Flammen. Da mit steigender Temperatur die Zahl der Spectrallinien wachse, so werde das Spectrum auf diese Weise continuirlich, in Folge der Temperatur, nicht des Druckes.

Eine ganze Reihe von Untersuchungen über Flammenspectra in Beziehung zur Dichte des leuchtenden Dampfes hat Gouy[7]) ausgeführt. Er

1) E. Frankland, On the combustion of hydrogen and carbonic oxide in oxygen under great pressure. Proc. Roy. Soc. **16**. p. 419—422 (1868); auch Phil. Mag. (4) **36**. p. 447—454 (1868)

2) Siehe z. B. E. Frankland and J. N. Lockyer, Preliminary note of researches on gaseous spectra in relation to the physical constitution of the sun. Proc. Roy. Soc. **17**. p. 288—291 (1869). Researches on gaseous spectra in relation to the physical constitution of the sun, stars and nebulae. Proc. Roy. Soc. **17**. p. 453—454 (1869), ibid. **18**. p. 79—80 (1869).

3) A. J. Ångström, Remarques sur quelques raies du spectre solaire. C. R. **63**. p. 647—649 (1866).

4) G. D. Liveing and J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **49**. p. 217—225 (1891), siehe p. 224.

5) J. N. Lockyer, Recent researches in solar chemistry. Proc. Phys. Soc. **2**. p. 308—325 (1878), auch Phil. Mag. (5) **6**. p. 161—176 (1878).

6) H. St. Claire Deville, De la température des flammes et de ses relations avec la pression. C. R. **67**. p. 1089—1095 (1868), auch Phil. Mag. (4) **37**. p. 111—117 (1868).

7) A. Gouy, Recherches photométriques sur les flammes colorées. Ann. chim. et phys. (5) **18**. p. 5—101 (1879). Siehe auch C. R. **83**. p. 269—272 (1876), C. R. **85**. p. 70—72, 439—442 (1877), C. R. **86**. p. 878—880, 1078—1080 (1878). C. R. **88**. p. 418—421 (1879).

spritzt[1]) dabei in das Leuchtgas verschieden concentrirte Salzlösungen. Seine Versuche betreffen mehr die Helligkeit des emittirten Lichtes und sind daher erst später zu besprechen; hier sei nur erwähnt, dass er findet, bei grösserer Dampfmenge finde die Zunahme der Helligkeit besonders durch Verbreiterung der Linien statt.

203. Die besten Untersuchungen, welche auch zeigen, wie verwickelt die Verhältnisse sind, verdanken wir wieder Liveing und Dewar. Bei einer Untersuchung über die Umkehrung der Linien benutzen sie[2]) ein vertical im Ofen stehendes Eisenrohr, in welches die Substanzen hineingeworfen werden. Von oben ist ein dünnes Rohr eingeschoben, durch welches Wasserstoff in langsamem Strome zugeführt wird und abfliesst, so dass eine Schicht von Wasserstoff den Metalldampf bedeckt, aber auch ein langsames Abströmen dieses Dampfes bewirkt. Die sich abspielenden Erscheinungen beim Einwerfen eines Stückes Na werden ausführlich beschrieben; hier interessirt uns nur das Resultat, dass anfangs alle Absorptionslinien ausserordentlich verbreitert sind, aber allmählich sich zu voller Schärfe zusammenziehen. Aehnliche Erscheinungen finden sie[3]) dann, als sie in Blöcken von Kalk oder Kohle den Bogen brennen lassen und Metalle oder Salze hineinwerfen: bei jedem Einbringen von neuem Material werden die Linien sehr breit, um dann mit zunehmender Diffusion der Dämpfe wieder feiner zu werden. Die Autoren sagen: „It is apparent that the expansion of lines, so often observed when fresh materials are introduced, must be ascribed to increase in the density of the vapours, not to any increase of temperature“.

Liveing und Dewar[4]) denken dann daran, die Verbreiterung zur quantitativen Analyse zu verwerthen, was sich allerdings als unmöglich herausstellt, aber zu sehr interessanten Versuchen Veranlassung giebt. Zuerst werden in eine im Ofen stehende eiserne Flasche, welche mit Stickstoff gefüllt ist, Natriumstücke geworfen. Die D-Linien erscheinen als ein Band von 80 bis 100 A. E. Breite und mehr. Aber die Erscheinung ist auch hier veränderlich, wahrscheinlich dadurch, dass der Dampf anfangs hauptsächlich in dem untersten Theil der Flasche, also bei höchster Temperatur, sich befindet, allmählich aber auch in die kühleren Theile in der Höhe gelangt. Der Druck bleibt dabei natürlich constant, die Menge des anwesenden Dampfes ebenfalls, aber die Dichte ändert sich an den einzelnen Stellen. Die Verfasser meinen, dass auch die Dicke der Schicht einen wesentlichen Einfluss auf die Breite der Linien habe.

1) Vergl. Bd. I, § 145.

2) G. D. Liveing and J. Dewar, On the reversal of the lines of metallic vapours. No. I. Proc. Roy. Soc. **27**. p. 132—136 (1878).

3) G. D. Liveing and J. Dewar, On the reversal of the lines of metallic vapours. No. V. Proc. Roy. Soc. **28**. p. 367—372 (1879).

4) G. D. Liveing and J. Dewar. Quantitative spectroscopic experiments. Proc. Roy. Soc. **29**. p. 482—489 (1879).

Um den Einfluss des Druckes zu untersuchen, nehmen sie dann ein Platinrohr, welches unten geschlossen, oben durch eine durchsichtige Platte verschliessbar ist; durch ein Seitenrohr konnte Stickstoff hineingepresst werden. Wurde in dies Rohr Na geworfen, so erschienen wieder die enorm verbreiterten D-Linien hell; sie werden breiter und schwächer, dafür tritt eine sich verbreiternde Absorption auf, da der Dampf in die kühleren Theile gelangt. Wird mehr und mehr Na eingeführt, so wiederholt sich jedesmal dieselbe Erscheinung, nur dass die schon vorhandenen kühleren Dämpfe von Anfang an Absorption bedingen. Schliesslich erscheint in Absorption das Bandenspectrum des Na. Wird nun comprimirt, so verschwindet das Bandenspectrum und die umgekehrten D-Linien werden schärfer, während sie sich bei Nachlassen des Druckes wieder verbreitern. Diese Versuche sind dadurch complicirt, dass der den Druck erzeugende Stickstoff den Natriumdampf nicht nur comprimirt, sondern auch in die heisseren Theile des Rohres zurücktreibt; so erklärt sich das Verschwinden des niederer Temperatur angehörenden Bandenspectrums. Um so überraschender aber ist es, dass trotz der damit gesteigerten Dichte die D-Linien schärfer werden.

Um die gleichzeitige Veränderung der Temperatur des Dampfes wenigstens theilweise auszuschliessen, schieben Liveing und Dewar bei weiteren Versuchen von oben ein mit Stickstoff gefülltes Röhrchen ein, durch welches sie beobachten; da sie es verschieden tief einschieben können, lässt sich die Dicke der emittirenden, resp. absorbirenden Schicht verändern. Bei einer 4 cm dicken Schicht von Atmosphärendruck waren die D-Linien ganz scharf; indem aber allmählich der Metalldampf in das Röhrchen hineindiffundirt und in kühlere Regionen kommt, werden die Linien unscharf, es entsteht ein breites Band.

Aehnliche Erscheinungen werden bei Thallium und bei Natriumamalgamen beobachtet. Die Verfasser schliessen: „The phenomena attending the compression of the vapours, as well as those of the amalgams of varying percentages, seem to indicate that the width of the D absorption is dependent on the thickness and temperature of the absorbent vapour rather than on the whole quantity of sodium present in it. Very minute quantities diffused into the cool part of the tube appear to give a broad diffuse absorption, while a layer of denser vapour of small thickness in the hottest part of the vessel gives but a very narrow absorption. This may, however, be due to the variation of temperature.“

Und weiterhin: „The fact of the gradual expansion of the bright band as the sodium evaporates bears out the supposition that an increased thickness of sodium vapour, with little or no change of density, produces a wider line.“

Bei Besprechung dieser Versuche bemerkt Schuster[1]) mit Recht, sie

1) A. Schuster, On the influence of temperature and pressure on the spectra of gases. Rep. Brit. Ass. 1880, p. 275—297.

schienen anzudeuten, dass die Linien sich bei niedriger Temperatur leichter verbreitern, als bei hoher; da wir aber andererseits bei viel höherer Temperatur, z. B. im Bogen, noch gewaltig verbreiterte Linien bekommen, ebenso in einer kühlen Flamme ganz scharfe Linien, so sind die Ursachen der Verbreiterung nicht aufgeklärt.

204. Auf die Frage der Verbreiterung kommen Liveing und Dewar[1]) dann bei Besprechung der Erscheinungen in Sonnenflecken; hier heisst es: „We know that increased density is directly or indirectly a cause of the widening of the spectral lines.“ Sie weisen aber darauf hin, wie verschieden sich in dieser Beziehung nicht nur die Linien verschiedener Elemente, sondern auch die verschiedenen Linien desselben Elementes verhalten. — Weiter sagen sie[2]): „Many examples seem to indicate that such widening is connected with increased density of the vapour producing the line; not however increased density produced by cooling, but only increased density produced by increased evaporation, increased (partial) pressure of the vapour.“ Sie weisen zur Stütze dieser Ansicht darauf hin, dass bei Linien mit Selbstumkehr stets die dunkle Linie schmaler ist, als die helle, auch wenn die Umkehr im Geisslerrohr entsteht, wo wir verschiedene Dichte des heissen und kühlen Dampfes nicht annehmen können.

Einige Bemerkungen über die Verbreiterung finden sich auch in der ausserordentlich interessanten Abhandlung[3]) über die Spectra explodirender Gase. Wird den Gasen etwas Li-Salz beigemischt, so erscheint die Li-Linie sehr stark, und ihre Breite hängt direct von der Menge des anwesenden Li ab. Gegen Fievez, der aus Versuchen in Geisslerröhren den Schluss gezogen hatte, nur die Temperatur bringe eine Verbreiterung hervor, sagen hier Liveing und Dewar, dass ihr Versuch dem entschieden widerspreche, da natürlich Spuren von Salzstaub die Temperatur der Explosion nicht verändern können, sondern nur die Dichte des Li-Dampfes. Wenn sie die Gase comprimiren und dann zur Explosion bringen, so ist die Wirkung die, dass die Metalllinien heller werden; aber die Hauptwirkung scheint zu sein, dass der continuirliche Grund stärker wird.

Letztere Thatsache kommt noch deutlicher zum Ausdruck in der letzten hier zu erwähnenden Abhandlung von Liveing und Dewar[4]): sie verbrennen verschiedene Gase unter hohem Druck, der bis zu 40 Atmosphären steigt. Wenn Wasserstoff in Sauerstoff verbrennt, so zeigt sich ein continuirliches Spectrum, dessen Helligkeit mit dem Druck zunimmt. Man sieht aber keinerlei

1) G. D. Liveing and J. Dewar, On sun-spots and terrestrial elements in the sun. Phil. Mag. (5) **16**. p. 401—408 (1883).

2) G. D. Liveing and J. Dewar, The temperature of sun-spots. Reply to Prof. Wiedemann. Phil. Mag. (5) **17**. p. 302—304 (1884).

3) G. D. Liveing and J. Dewar, On the spectral lines of the metals developed by exploding gases. Phil. Mag. (5) **18**. p. 161—173 (1884), p. 165.

4) G. D. Liveing and J. Dewar, On the influence of pressure on the spectra of flames. Proc. Roy. Soc. **49**. p. 217—225 (1891), auch Astron. & Astrophys. **11**. p. 215—223 (1892).

Zusammenhang mit einem Wasserstoffspectrum, in der Gegend der Wasserstofflinien ist die Helligkeit nicht grösser. Wenn Sauerstoff in Wasserstoff verbrennt, so ist die Farbe wesentlich anders, es zeigt sich ebenfalls ein continuirliches Spectrum im sichtbaren Theil, von 6630 bis 3990. Im Ultraviolett sind die Wasserdampfbanden stark vorhanden, aber ganz scharf, selbst bei 12 Atmosphären Druck.

Wenn das in Sauerstoff verbrennende Wasserstoffgas mit Natriumdampf gemischt wurde, indem man es durch einen erhitzten Metallkasten leitete, in welchem sich Na befand, so waren in der Flamme eine ganze Anzahl der Na-Linien sichtbar, und zwar ganz scharf, selbst bei 40 Atmosphären Druck. Wurde der Druck plötzlich geändert, so verbreiterten sie sich für einen Augenblick, wurden aber wieder scharf, sobald der Druck constant blieb, wie hoch er auch sein mochte. Jedenfalls war die Breite nicht zu vergleichen mit der, welche man in einer gewöhnlichen Flamme durch Einführung reichlicher Na-Mengen erhält. Es scheint aber, als ob die Gegenwart von Na das continuirliche Spectrum bei Druckerhöhung verstärke.

Liveing und Dewar untersuchen noch: Sauerstoff brennend in Kohlensäure, Aethylen in Sauerstoff, Cyan und Sauerstoff bei Explosion. In allen Fällen trat nur ein continuirliches Spectrum auf. Die Verfasser schliessen: „In every case, the prominent feature of the light emitted by flames at high pressure appears to be a strong continous spectrum. There is not the slightest indication that this continous spectrum is produced by the widening of the lines, or obliteration of the inequalities, of the discontinous spectra produced by the same gases at lower pressures. On the contrary, it seems to be developed independently.“ Sie führen dann weiter aus, das stimme überein mit der Annahme, der continuirliche Grund werde hervorgebracht durch die Störungen der Moleceln während der Zusammenstösse.

205. Von experimentellen Untersuchungen ist noch eine Arbeit von Monckhoven[1]) zu nennen, in welcher er zwar hauptsächlich Geissler'sche Röhren benutzt, aber auch den Bogen in Wasserstoff unter verschiedenem Druck brennen lässt. Bei Atmosphärendruck sieht er die Wasserstofflinien verbreitert, aber in anderer Weise, als im Funkenspectrum: es sind starke helle Linien mit unscharfen Rändern, etwa wie die Wasserstofflinien im Sonnenspectrum. Bei abnehmendem Druck werden die Linien schmaler und heller, bei 2 cm sind sie vollkommen scharf. Da Aenderung des Electrodenabstandes und der Stromstärke keinerlei Einfluss hat, schliesst Monckhoven, nur die Dichte verbreitere Linien.

Schliesslich sei hier noch einmal auf die Zöllnersche Theorie hingewiesen, nach welcher zunehmende Dichte oder Dicke der Schicht die Linien verbreitern soll und schliesslich ein continuirliches Spectrum erzeugen. Die Unhaltbarkeit dieser Anschauung ist schon besprochen.[2])

1) D. van Monckhoven, De l'élargissement des raies spectrales de l'hydrogène. C. R. 95. p. 378—381 (1882).

2) Siehe dieser Band § 172 u. ff.

206. Fassen wir die dürftigen Resultate aller angeführten Beobachtungen zusammen, so ergiebt sich Folgendes:

1. Die Breite der Linien wird vermehrt durch die Dicke der Schicht nur in einigen Fällen, wenn nämlich die Curve, welche die Intensitätsvertheilung innerhalb der Linie darstellt, nach einer oder nach beiden Seiten langsam abfällt, nicht dagegen, wenn die Curve nach beiden Seiten steil, fast senkrecht, abfällt. Letzteres scheint aber bei den meisten Spectrallinien, namentlich denen der Schwermetalle der Fall zu sein.

2. Die Breite der Linien scheint zu wachsen, wenn die Dichte des Dampfes vermehrt wird. Es scheint aber wesentlich von der Temperatur abzuhängen, ob eine starke Verbreiterung eintritt oder nicht, in der Weise, dass bei niedrigerer Temperatur die Verbreiterung grösser ist.

3. Druck an und für sich bringt keine Verbreiterung hervor. Dagegen sieht es nach den im vorigen § besprochenen Versuchen von Liveing und Dewar so aus, als bringe Druckänderung eine vorübergehende Verbreiterung hervor. Das würde man durch die Annahme deuten können, dass durch eine plötzliche Druckänderung die Regelmässigkeit der Atomschwingungen gestört wird, bis sich ein neuer Gleichgewichtszustand hergestellt hat. Dass aber eine Aenderung der Schwingungs-Amplitüde die Linien verbreitert, werden wir später (§ 227) besprechen. Es ist also die Breite der Linien in Flammen und im Bogen eine complicirte und vorläufig ganz unbekannte Function der Temperatur, des Partialdruckes und der Dicke der Schicht.

207. Es ist schon erwähnt, dass die Verbreiterung sich nicht annähernd an allen Spectrallinien zeigt, ohne dass irgend eine Regel aufgestellt werden könnte. Man kann zwar sagen, dass im Grossen und Ganzen die leichteren Elemente sich mehr verbreitern, die Schwermetalle weniger, aber namentlich von letzterer Regel giebt es zahllose Ausnahmen. So zeigt z. B. Blei im Bogenspectrum sehr verbreiterte Linien; von den so nahe verwandten Metallen Platin und Palladium behält das erste seine Linien bei grosser Dampfdichte unvergleichlich schärfer, als das zweite. Als Regel kann man vielleicht aussprechen, dass alle Linien, welche zu Linienserien gehören, sich relativ leicht verbreitern.

Wie die Grösse der Verbreiterung, so ist auch ihre Art für verschiedene Linien sehr verschieden; während die meisten Linien sich nahezu gleich stark nach beiden Seiten verbreitern, finden sich doch zahlreiche andere, bei denen die Verbreiterung einseitig ist. In diesem Fall ist es meist die Seite der grösseren Wellenlängen, deren Intensität wächst, aber ich könnte doch leicht einige hundert Linien anführen, bei welchen die Verbreiterung fast ausschliesslich nach der Seite der kürzeren Wellen hin stattfindet. Vielleicht das auffallendste Beispiel derart zeigt sich bei Natrium: das Linienpaar 5688 und 5683 ist verbreitert nach Roth hin, das unmittelbar daneben liegende 5676 und 5670 nach Violett. Unter den gesammten Linien der Alcalien sind dies die beiden einzigen Linien, welche sich so verhalten[1]); aber schon in der

1) Den Versuch einer theoretischen Begründung dieses Verhaltens durch Stoney siehe später.

zweiten Gruppe des Mendelejeffschen Systems der Elemente finden sich viele Beispiele für die Verbreiterung nach Violett.[1])

Auch das Maass der Verbreiterung ist sehr verschieden: während bei vielen Linien die Verbreiterung nicht leicht über eine oder zwei Ångströmsche Einheiten hinausgeht, finden sich andere, welche leicht 10, 20 und mehr A. E. breit werden. Am stärksten ist die Verbreiterung vielleicht bei der Magnesiumlinie 2852; Liveing und Dewar[2]) geben eine Photographie, auf welcher die Linie etwa 200 A. E. breit geworden ist. Einige Beispiele von solchen verbreiterten Linien sollen im nächsten Kapitel gegeben werden.

208. Es ist die Frage gestellt worden, ob die Spectrallinien sich mit der Verbreiterung verschieben. Bei der Beantwortung hat man zu definiren, was man unter Ort der Linie versteht: nimmt man die Mitte der breiten Linie zur Bestimmung der Wellenlänge, so ist es selbstverständlich, dass mit jeder unsymmetrischen Verbreiterung eine Verschiebung verbunden sein muss. Aber eine solche Messung hat keinen Sinn, es muss vielmehr das Intensitätsmaximum in jedem Falle als Ort der Linie bezeichnet werden, und bei solcher Definition ist nach meiner Erfahrung keine Verschiebung, keine Aenderung der Wellenlänge vorhanden. Freilich ist es gewöhnlich nicht leicht, den Ort des Maximums zu erkennen, bei Photographien der Spectren aber erhält man sehr oft die Linien in Spitzen auslaufend. Das rührt davon her dass an dem oberen und unteren Rande weniger Licht vorhanden ist, daher die lichtschwächeren Theile fortbleiben und nur das Maximum sich registrirt. Hier kann man daher die Lage des Maximums leicht bestimmen und dann findet man bei allen Linien, — wenigstens soweit ich solche gemessen habe, — auch wenn sie ungemein unsymmetrisch verbreitert sind, für die Spitze genau dieselbe Wellenlänge, welche eine ganz feine Linie ergiebt. Eine genaue Messung setzt aber beträchtliche auflösende Kraft des Apparates voraus; andernfalls tritt eine Umgestaltung der Linie und Verschiebung des Maximums ein, wie ich das für Bandenspectra mit Bezug auf das Cometenspectrum besprochen habe.[3])

Weiss[4]) war wohl der Erste, welcher eine Verschiebung der verbreiterten Linien behauptete; im Absorptionsspectrum der Untersalpetersäure und des Chlorophylls sollte mit der Dicke der absorbirenden Schicht eine Wanderung nach Violett hin eintreten. Da er aber selbst sagt, das rühre von einseitiger Verbreiterung her, so geht daraus wohl hervor, dass er die Mitte

---

1) Siehe z. B. die Angaben von H. Kayser und C. Runge, Ueber die Spectren der Elemente. IV. Ueber die Linienspectra der Elemente der zweiten Mendelejeff'schen Gruppe. Abh. Berl. Acad. 1891.

2) G. D. Liveing and J. Dewar, On the circumstances producing the reversal of spectral lines of metals. Cambr. Proc. **4**, 5. p. 256—265, siehe Tafel 1.

3) H. Kayser, Ueber den Einfluss der Spaltbreite auf das Aussehen der Cometenspectra. Astron. Nachr. **135**. Nr. 3217. p. 1—10 (1894), Vgl. Bd. I, p. 317.

4) A. J. Weiss, Ueber die Abhängigkeit der Liniendistanzen im Spectrum des Gases der Untersalpetersäure von der Dicke der durchlaufenen Schicht. Wien. Ber. **43**, II. p. 208—214 (1861). Auch Pogg. Ann. **112**. p. 153—155 (1861).

zwischen den Rändern gemessen hat.[1]) Er will dasselbe auch bei Fraunhoferschen Linien mit sinkender Sonne gesehen haben, namentlich bei b, B und C; dass hier eine irgendwie gefälschte Beobachtung, keine Aenderung der Wellenlänge vorliegen kann, ist selbstverständlich.

Dann hat J. J. Müller[2]) angegeben, mit zunehmender Färbung einer Natriumflamme, d. h. mit Verbreiterung der D-Linien verschöben sich dieselben, aber die Unrichtigkeit der Angabe ist von Lippich und Ebert bewiesen worden.[3]) Zöllner[4]) giebt an, die Linie D_1 verschiebe sich nach Roth, aber er spricht ausdrücklich von der „Mitte der Linie", es handelt sich also nur um unsymmetrische Verbreiterung.

Ebert[5]) misst durch Wanderung von Interferenzringen die Verschiebung einiger Spectrallinien, wobei es sich aber nicht um das Maximum, die eigentliche Linie, handelt, sondern gewissermaassen um den Schwerpunkt der verbreiterten Linie. Die Intensität wird geändert durch mehr oder weniger tiefes Einschieben der Salzperlen in den Bunsenbrenner. Er findet für die Lithiumlinie 6708 eine Verschiebung von 0,6 A. E., für die Tl-Linie um 0,26, für Kalium 7685 um 0,46, für Sr 4607 um 0,19. Bei D_1 findet er eine Verschiebung nach Roth, D_2 bleibe unverändert. Kurlbaum[6]) dagegen hat beobachtet, D_2 verschiebe sich nach Violett. — Diese Zahlenangaben zeigen aufs deutlichste, dass es sich nicht um eine Verschiebung der wirklichen Linien handelt; wären solche Verschiebungen vorhanden, so wäre es unmöglich, die Wellenlängen bis auf 0,005 A. E. zu bestimmen; eine so weit gehende Uebereinstimmung habe ich aber zum Beispiel für die Lage der D-Linien gefunden an Platten, auf welchen die Breite der Linien etwa von 0,05 bis 3 A. E. variirte. Die angeführten Autoren sprechen auch meist deutlich von der Mitte der Linie, aber oft genug findet man diese Beobachtungen als Beweis für eine wirkliche Veränderlichkeit der Wellenlänge angeführt. In Wahrheit handelt es sich also nur um die Constatirung unsymmetrischer Verbreiterung, damit verlieren aber auch die Versuche alles Interesse.

209. Ueber den Einfluss der Dichte und des Druckes auf die Helligkeit der Flammen sind nur sehr wenige Beobachtungen gemacht. Gouy[7]) führt

1) Von zahlreichen anderen Beobachtern wird denn auch gefunden, dass in den Absorptionsbanden keine Verschiebung der Linien eintritt; siehe z. B. H. E. Roscoe and T. E. Thorpe, Phil. Trans. **167**, I. p. 207—212 (1876); B. Hasselberg, K. Sv. Vet. Ak. Handl. **24**. No. 3 (1890).

2) J. J. Müller, Beobachtungen über die Interferenz des Lichtes bei grossen Gangunterschieden. Ber. Sächs. G. d. W. **23**. p. 19—24 (1871), auch Pogg. Ann. **150**. p. 311—317 (1873).

3) Siehe Band I, § 521.

4) F. Zöllner, Ueber den Einfluss der Dichtigkeit und Temperatur auf die Spectra glühender Gase. Ber. Sächs. G. d. W. **22**. p. 233—253 (1871), auch Pogg. Ann. **142**. p. 88—111 (1871).

5) H. Ebert, Die Methode der hohen Interferenzen in ihrer Verwendbarkeit für Zwecke der quantitativen Spectralanalyse. Wiedem. Ann. **34**. p. 39—90 (1888), siehe p. 72 u. ff.

6) F. Kurlbaum, Bestimmung der Wellenlänge Fraunhoferscher Linien. Wiedem. Ann. **33**. p. 159—193 (1888) siehe p. 169.

7) A. Gouy, Recherches photométriques sur les flammes colorées. Ann. chim. et phys. (5) **18**. p. 5—101 (1879).

dem Brenner mittelst des Zerstäubers verschieden grosse Salzmengen durch verschieden concentrirte Lösungen zu. Er macht die Annahme, die Helligkeit hänge vom Product aus der Dichte des Salzdampfes und der Dicke der leuchtenden Flamme ab, und vergleicht mit diesem Product q die Intensität i. Folgende Tabelle giebt einen Auszug aus den Resultaten für das Licht der *D*-Linien:

q	1	2	5	10	20	50	100	250	500	1000	5000	10000
i	1.0	1.9	4.1	6.7	10.0	15.8	21.7	34.1	48.5	69.5	152.0	208.0

Er sagt, bei einem bestimmten Werthe von q erreiche der Gipfel der Emissionscurve ein Maximum. Von da an steigt die Intensität der Flamme nur dadurch, dass die benachbarten Theile des Spectrums an Helligkeit zunehmen, die Linien sich verbreitern. Für eine Reihe von andern Spectrallinien oder Banden wird das Verhältniss der Helligkeiten gegeben für den Fall, dass die Dichte des Salzdampfes sich verdoppelt. Die Zahlen liegen zwischen 1,34 und 1,87.

Arrhenius[1]) findet, dass dies Verhältniss $\sqrt{2} = 1{,}41$ sei, wohl ein recht zweifelhaftes Resultat. Liveing und Dewar[2]) messen die Gesammthelligkeit der in Sauerstoff brennenden Wasserstoffflamme und der in Wasserstoff brennenden Sauerstoffflamme bei verschiedenen Drucken. Im zweiten Falle wuchs die Helligkeit nahezu proportional dem Quadrat der Dichte, im ersten Fall aber erheblich langsamer. Sie meinen, wenn das continuirliche Spectrum von dem Zusammenstoss der Molecüle herrühre, müsse man das quadratische Gesetz erwarten.

b) Verbreiterung in electrischen Spectren.

210. Ich wende mich nun zur Untersuchung der Körper in Geisslerschen Röhren. Plücker und Hittorf[3]) haben in ihrer berühmten Abhandlung über mehrfache Spectra zuerst Verbreiterungen beobachtet, und zwar am Stickstoff von höherem Druck (250 mm) und bei Anwendung sehr starker Entladungen. Sie sehen dann mehrere Linien des Linienspectrums verbreitert und sagen: „The spectrum was progressing towards a continuous one". Sie schreiben dies hoher Temperatur zu, nicht hohem Drucke, indem sie sagen: „By increasing the heat of the ignited nitrogen to the last extremity, the lines, especially the brighter ones, gradually expand." Sie bemerken, dass gleichzeitig der continuirliche Grund wesentlich heller wird. Ganz ähnliche

1) S. Arrhenius, Ueber die Leitung von Electricität durch heisse Salzdämpfe. Wied. Ann. **42**. p. 18—76 (1891); siehe dazu auch H. Ebert, Wied. Ann. **43**. p. 790—807 (1891).

2) G. D. Liveing and J. Dewar, On the influence of pressure on the spectra of flames. Proc. Roy. Soc. **49**. p. 217—225 (1891).

3) J. Plücker and S. W. Hittorf, On the spectra of ignited gases and vapours, with especial regard to the different spectra of the same elementary gaseous substance. Phil. Trans. **155**. p. 1—29 (1865).

Resultate ergiebt Schwefeldampf, der bei höherer Erhitzung dichter wird, verbreiterte Linien und stärkeren continuirlichen Grund zeigt. Besonders interessant aber ist die Angabe, dass in Wasserstoffröhren, welche ohne Leidner Flasche absolut scharfe Linien geben, bei Einschaltung der Flasche Verbreiterung eintritt. H_γ wird zuerst breit, dann folgt H_β, endlich H_α. Erheblich stärker wird die Verbreiterung, wenn man Röhren mit höherem Druck nimmt, dann geht bei Anwendung der Leidner Flasche das Spectrum in ein continuirliches über. — „In Bezug auf Sauerstoff sagen sie: „Nearly all luminous lines of the spectra of the second order expand when the temperature of the ignited gas increases beyond a certain limit; but neither do all lines reach the same brightness before expanding, nor do the lines in the different parts of the spectrum expand at the same temperature. That is best seen in the spectrum of the second order of oxygen. The bright lines constituting the characteristic groups of its middle part oppose the greatest resistance to expansion. If they are best defined, the luminous lines towards the red extremity, most distinct at a lower temperature, are already expanded, while towards the violet extremity the luminous lines are scarcely developed; they will be brightly developed, become well defined, and extend very far, after the ignited oxygen reaches a temperature at which the groups of the middle part are expanded." — Den Schluss der ganzen Abhandlung bildet die Bemerkung: „There seems to be a general rule that all luminous lines become brighter and are finally expanded, when the heating-power of the discharge continually increases. But for different lines the intensity does not rise in the same ratio: thus lines less brilliant at first than others may afterwards surpass them in brilliancy. The intensity attained by the different luminous lines before they are expanded greatly differs; lines may disappear by expansion, while others of the same spectrum do not yet appear. The least refracted lines generally resist expansion the most."

Wie man aus allen diesen Angaben ersieht, nehmen Plücker und Hittorf an, dass ausschliesslich die Temperatur Verbreiterung erzeugt, dass erhöhter Druck und verstärkte Entladung nur durch Temperatursteigerung wirken. Eine Begründung dieser Annahme geben sie aber nicht.

211. Die gleichen Versuche mit ziemlich den gleichen Resultaten hat dann später Wüllner[1]) wiederholt; er spricht aber keine entschiedene Meinung über die Ursache der Verbreiterung aus. Dagegen kommt Frankland[2]) zu der Ansicht, dass das Hellerwerden des Lichtes von Geisslerröhren bei zunehmendem Drucke ebenso wie bei Flammen nur auf Rechnung des

1) A. Wüllner, Ueber die Spectra einiger Gase bei hohem Druck. Pogg. Ann. **137.** p. 337—361 (1869), siehe auch: Arch. sc. phys. et nat. (2) **40.** p. 305—310 (1871). — Versuche mit Wasserstoff beschreibt auch O. Schenk, Ueber Veränderlichkeit der Spectra glühender Gase. Zs. f. anal. Chem. **12.** p. 386—390 (1873).

2) E. Frankland, On the combustion of hydrogen and carbonic oxide in oxygen under great pressure. Proc. Roy. Soc. **16.** p. 419—422 (1868) auch Phil. Mag. (4) **36.** p. 309—311 (1868).

Druckes zu setzen sei. Die gleiche Ansicht vertritt dann mit ihm auch Lockyer. Es heisst in der ersten[1]) einer Reihe gemeinsamer Arbeiten: „We have convinced ourselves that this widening out is due to pressure, and not appreciably, if at all, to temperature per se.“ Die Versuche, welche zu diesem Schlusse führen, werden indessen nicht angegeben. Dagegen beschreibt Lockyer[2]) später einen anderen Versuch, welcher den Schluss bekräftigen soll: er erhitzt Na in einem Röhrchen, welches er zwischen Spalt und Lichtquell mit continuirlichem Spectrum hält; er findet, dass die umgekehrten D-Linien desto breiter werden, je grösser die Dichte des Dampfes durch Erhitzung des Röhrchens gemacht wird. Da es sich hier also gar nicht um electrisch erregte Dämpfe handelt, so beweist der Versuch offenbar gar nichts; ausserdem wirkt hier, wie vorher besprochen, nur die Dichte, nicht der Druck, und so sagt denn auch später Lockyer[3]) selbst, dass es nicht sowohl auf den Druck, als auf die Dichte, den Partialdruck, ankomme. Er beschreibt hier den interessanten Versuch, nach welchem wenig Sauerstoff mit viel Stickstoff gemischt bei Atmosphärendruck scharfe Sauerstofflinien giebt.

Secchi[4]) widerspricht dem Schlusse von Frankland und Lockyer und seinen Anwendungen auf das Sonnenspectrum. Er beobachtet, dass in den weiten Theilen eines Geisslerrohres andere Spectra auftreten und auch die Linien in geringerer Breite, als in der Capillare; die Veränderung der Spectra könne also nur eine Folge der Temperatur sein. Ebenso wiederholt er den Versuch, dass mit wachsender Stärke der Entladung die Wasserstofflinien in demselben Rohre breiter werden; also dies könne auch nur durch Temperatursteigerung bedingt sein. Wie Ångström und Lockyer aus der Breite der der Linie H_β an verschiedenen Stellen der Chromosphäre auf den dort herrschenden Druck hatten schliessen wollen, so meint nun Secchi, man werde die Temperatur dadurch bestimmen können.

Auch Cailletet[5]) wiederholt die Versuche der Compression von Wasserstoff, Luft und Stickstoff, und findet wie seine Vorgänger, dass die Linien immer heller und unschärfer werden und schliesslich in dem ebenfalls heller gewordenen Grunde verschwinden. Er schliesst auf eine Wirkung des Druckes[6]).

1) E. Frankland and J. N. Lockyer, Preliminary note of researches on gaseous spectra in relation to the physical constitution of the sun. Proc. Roy. Soc. **17**. p. 288—291 (1869), auch Phil. Mag. (4) **38**. p. 66—68 (1869).

2) J. N. Lockyer, Researches in spectrum-analysis in connexion with the spectrum of the sun. Phil. Trans. **163**. p. 253—275 (1873).

3) J. N. Lockyer, Recent researches in solar chemistry. Proc. Phys. Soc. **2**. p. 308—325 (1878), auch Phil. Mag. (5) **6**. p. 161—176 (1878).

4) A. Secchi, Sur la constitution de l'auréole solaire, et sur quelques particularités offertes par les gaz raréfiés, lorsqu'ils sont rendus incandescents par les courants électriques. C. R. **70**. p. 79—84 (1870).

5) L. Cailletet, De l'influence de la pression sur les raies du spectre. C. R. **74**. p. 1282—1285 (1872).

6) Auch E. Villari macht solche Versuche: Notizie sulla resistenza elettrica dei gas compressi e sulle modificazioni spettroscopiche che soffre la scintilla che li attraversa. Rend. Ist. Lomb. (2) **3**. p. 594—601 (1870).

Salet[1]) dagegen weist nach, dass man auch bei Atmosphärendruck die Wasserstofflinien ganz scharf erhalten kann, wenn man die Electroden, zwischen welchen der Funke übergeht, ausserordentlich nahe an einander rückt. Er meint, es sei dann der Widerstand und damit die Temperatursteigerung klein, und er schreibt somit die Verbreiterung nur der Temperatur zu. Ebenso urtheilt Goldstein[2]).

212. Recht interessante Versuche stammen von Stearn und Lee[3]), die nachweisen, dass die Art der Entladung von Einfluss ist: in einem Rohr mit verdünntem H bekommen sie scharfe Linien, in einem solchen mit weniger verdünntem Gas breite Linien. Wenn sie aber die Entladung durch beide Röhren hinter einander gehen lassen, zeigen beide verbreiterte Linien. Wenn sie vor ein mit verdünntem Gase gefülltes Rohr ein anderes setzen, in welchem der Druck beliebig geändert werden kann, und lassen die Entladung durch beide hinter einander gehen, so können sie in dem ersten Rohre jeden beliebigen Grad von Unschärfe erhalten. Sie führen auch obigen Versuch von Salet aus. Es ist also möglich, sowohl in dichtem Gas scharfe als in verdünntem breite Linien zu erhalten, und damit scheint bewiesen, dass jedenfalls nicht der Druck als solcher in Betracht kommen kann. Man könnte nun schliessen, dass die Temperatur geändert ist, indem durch grösseren Widerstand die zum Eintreten der Entladung nöthige Spannung vermehrt wird: Stearn und Lee sind aber vorsichtiger, und bemerken, dass möglicherweise die geänderte Entladung selbst den betreffenden Einfluss hervorbringt. In der That wird ja durch Einschalten eines Widerstandes die Schwingungsdauer der Oscillationen, die Spannung und Electricitätsmenge jeder Entladung verändert, und solange wir noch nichts über den Mechanismus der Lichterregung durch Electricität wissen, über die erzeugten Temperaturen aber nicht die geringste Kenntniss haben, sind wir nicht berechtigt von einem Einflusse der Temperatur zu sprechen.

Cazin[4]) erzeugt Funkenspectra von Luft und Stickstoff bei verschiedenen Drucken bis zu 40 Atmosphären. Er findet, dass mit steigendem Druck ein Theil der Linien verschwindet, die übrig bleibenden sich aber gar nicht verbreitern, sondern nur der continuirliche Grund immer heller wird. Er ist im wesentlichen nur im eigentlichen Funken sichtbar und kann hier zu blendender Helligkeit kommen; in der Aureole aber sind ganz scharfe Linien sichtbar. Auch die D-Linien sind ganz scharf.

Eingehende Untersuchungen über den Einfluss des Druckes macht

1) G. Salet, Sur les spectres des métalloides. Ann. chim. et phys. (4) **28**. p. 5—71 (1873).

2) E. Goldstein, Beobachtungen an Gasspectris. Pogg. Ann. **154**. p. 128—149 (1875).

3) C. H. Stearn and G. H. Lee, On the expansion of the F-linie of the hydrogen spectrum. Proc. Lit. & Phil. Soc. Liverpool **28**. p. 325—333 (1874).

4) A. Cazin, Sur le spectre de l'étincelle électrique dans l'air à de hautes pressions. L'Institut (2) **4**. p. 181 (1876); Sur le spectre de l'étincelle électrique dans un gaz comprimé. C. R. **84**. p. 1151—1154 (1877).

Ciamician[1]). Bei Chlor verschwinden mit wachsendem Druck immer mehr Linien, der Grund wird heller, ein Theil der Linien wird unscharf, während andere ganz scharf bleiben, namentlich die im rothen Theile des Spectrums. Eine Erhitzung der Röhre von 20 auf 360 Grad bringt keine Aenderung hervor, also ist nur die Dichte von Einfluss, nicht die Dampfspannung oder der Druck. Ganz ähnlich sind die Erscheinungen bei Brom und Jod. Bei Schwefel findet er keine Verbreiterung mit wachsender Dichte entgegen Salets Angabe[2]). Bei P und As bleiben die Linien scharf, es tritt auch kein continuirlicher Grund auf, bei Hg verbreitern sich einzelne Linien, bei Na werden die D-Linien als Band von 160 A. E. Breite gesehen.

213. Bei seiner Untersuchung des Sauerstoffspectrums findet Schuster[3]), dass die Linien des elementaren Linienspectrums sich durch Druck nicht verbreitern, dagegen stark die des zusammengesetzten oder Serienspectrums. Fievez[4]) macht wieder einmal die Beobachtung am Wasserstoff, dass Einschalten eines Condensators die Linien verbreitert, aber nur in der Capillare; er schliesst daraus auf einen Einfluss der Temperatur. Gleichzeitig bemerkt er, dass die Linien genau gleich scharf bleiben, ob man quer durch die Röhre, oder der Länge nach hindurchsieht, wobei die Dicke der Schicht auf das Vierzigfache wächst, eine Beobachtung, welche sich gegen die Zöllner-Wüllnersche Theorie von der Wirkung der Dicke der Schicht richtet. Gegen diese Versuche polemisirt van Monckhoven[5]); er beobachtet, dass mit gesteigerter Entladung die Linien breiter werden, aber meint, man könne damit noch nicht beweisen, dass dies ein Einfluss der Temperatur sei; denn mit der Temperatur wachse gleichzeitig der Druck. Und nun macht er die schon oben erwähnten Versuche mit der Bogenlampe in Wasserstoff von verschiedenem Druck, und glaubt damit bewiesen zu haben, dass nur die Dichte in Frage komme. Wir haben also hier eine Verwechslung von Dichte und Druck einerseits, eine Gleichsetzung von Bogen und Funken andererseits, die beide unerlaubt sind.

Fievez[6]) kommt daher auf die Frage zurück; wiederum macht er die alten Versuche, welche zeigen, dass die Wasserstofflinien verbreitert werden

1) A. Ciamician, Ueber den Einfluss des Druckes und der Temperatur auf die Spectren von Dämpfen und Gasen. Wien. Ber. **77**, II. p. 839—841 (1878); **78**, II. p. 867—890 (1878).

2) G. Salet, Ann. chim. et phys. (4) **28**. p. 5—71 (1873). Siehe auch J. M. Eder und E. Valenta, die Verbreiterung finden: Die Spectren des Schwefels. Wien. Denkschr. 1898.

3) A. Schuster, Spectrum of oxygen. Phil. Trans. **170**, I. p. 37—54 (1879).

4) C. Fievez, Sur l'élargissement des raies de l'hydrogène. Bull. Acc. Belg. (3) **1**. p. 324—332 (1881); C. R. **92**. p. 521—522 (1881). Derselben Ansicht schliesst sich B. Hasselberg an: Untersuchungen über das zweite Spectrum des Wasserstoffs. Mém. de St. Pétersb. (7) **30**. Nr. 7 (1882).

5) D. van Monckhofen, De l'élargissement des raies de l'hydrogène. C. R. **95**. p. 378—381 (1882).

6) C. Fievez, De l'influence de la température sur les caractères de raies spectrales. Bull. Acc. Belg. (3) **7**. p. 348—355 (1884)) Sur des changements de réfrangibilité observés dans les spectres électrique de l'hydrogène et du magnésium. Bull. Acc. Belg. (3) **7**. p. 245—247 (1884).

können sowohl durch Vermehrung des Druckes, als durch Einschalten von Condensatoren, und behauptet, damit sei die alleinige Wirkung der Temperatur bewiesen. Er führt dafür auch den andern alten Versuch an, dass, wenn man Wasserstoff Na-Dämpfe beimischt und ihn entzündet, die Na-Linien desto breiter werden, je dichter der Dampf ist. Auch Na allein in einem Platinrohr mit der Knallgasflamme verdampft zeigt stark verbreiterte und einfach oder doppelt umgekehrte Linien, ebenso Li, K, Tl. Bei höherem Druck beobachtet er auch die Selbstumkehr der Wasserstofflinien im Geisslerrohr. Er beschreibt auch andere merkwürdige Beobachtungen, die er bei hohem Druck gemacht haben will. Er benutzt Magnesiumelectroden in Wasserstoff unter 2000 mm Druck, einen condensirten Funken, der mittelst Linse auf den Spalt projicirt wird. „Dans ces conditions on voyait non seulement la raie C de l'hydrogène onduler, se renfler et se déjeter à droite et à gauche, mais encore les raies b_1, b_2 et b_4 du Magnésium se comporter de même. On peut donc affirmer que les phénomènes délicats de changements de réfrangibilité, observés dans le soleil, peuvent être reproduits à volonté dans le laboratoire du physicien."

Ich muss gestehen, dass ich diese Beobachtungen für einen mir freilich unerklärlichen Irrthum von Fievez halte; überhaupt sind seine spectroscopischen Untersuchungen fast durchweg recht unglücklich. Erscheinungen, wie sie hier beschrieben sind als Wirkung hohen Druckes, sind von keinem andern Beobachter gefunden, obgleich solche Versuche oft genug ausgeführt sind. Ich selbst habe die Versuche von Fievez nach seinen Angaben wiederholt, aber keine Spur ähnlicher Erscheinungen gesehen. — Im Uebrigen beweisen die Versuche von Fievez natürlich ebensowenig die Wirkung der Temperatur, wie die von Monckhoven Wirkung der Dichte.

214. Auch Liveing und Dewar haben Entladungen durch verdichtete Gase gehen lassen und äussern sich in gewohnter vorsichtiger Weise über die Frage. Funken im Kohlenoxyd zeigen bei Atmosphärendruck das Swansche Spectrum und die Oxydbanden; bei steigendem Druck nimmt das zweite ab, das erste wird heller, auch treten die Linien der Kohle selbst auf. Dazu sagen Liveing und Dewar[1]): „The fact that the effects of high pressure are so similar to those produced by the use of a condenser at lower pressures, seems to point to high temperature as the cause of these effects. But against this, we have the fact that at reduced pressure we get in carbonic oxide, the carbonic oxide spectrum and the line spectra of carbon and oxygen simultaneously, without that of the hydrocarbon flame. As we cannot doubt that a very high temperature is required to give the line spectrum of carbon, we must suppose that reduced pressure is unfavourable to the stability of the molecular combination, whatever it be, which gives the hydrocarbon flame spectrum."

---

1) G. D. Liveing and J. Dewar, On the origin of the hydrocarbon flame spectrum. Proc. Roy. Soc. **34**. p. 418—429 (1882), siehe p. 426.

Liveing und Dewar[1]) haben auch Versuche mit Funken von Magnesiumelectroden in Wasserstoff und anderen Gasen von höherem Druck bis 12 Atmosphären ausgeführt, mit dem Resultat, dass die Linien sich verbreitern und umkehren, andere aber schwächer werden und verschwinden, nämlich die, welche nicht zu den Serien gehören. Von Fievez's Erscheinungen sagen sie kein Wort, haben sie also auch nicht gesehen. — Die Verbreiterung war stark nur mit Leidner Flasche, deren Einschaltung eine erheblich vermehrte Verdampfung bedingte; Liveing und Dewar sagen: „This increase in the amount of metallic vapour may reasonably be supposed to affect the character of the discharge, and conduce to the widening of the lines and the reversal of some of them."

Von den Bemerkungen über Verbreiterung der Linien aus neuerer Zeit will ich noch eine von Hartley[2]) anführen, die sich auf die Funkenspectra bezieht. Er sagt: „It is well known that, under identical conditions, the principal lines in the spectrum of an element become stronger and broader as the rays forming the spectrum proceed from a larger quantity of material, that is to say, form a denser radiating layer. It is evident, then, that in any series of three or more elements of similar character, the intensity and the breadth of the lines in their spectra will depend upon (1) intensity of chemical energy, (2) volatility and vapour density, and (3) electric conductivity of the metal. In accordance with these conditions, the lines of cadmium are broader than those of zinc, and the lines of zinc broader than those of magnesium."

Endlich will ich auf die vielfach constatirten Verbreiterungen von einzelnen Linien in den Arbeiten von Eder und Valenta[3]) hinweisen, welche auch prachtvolle Abbildungen solcher Erscheinungen geben.

Auf Taf. III kann ich in der oberen Figur dank der liebenswürdigen Unterstützung von Professor Eder eine Probe aus dem Chlorspectrum geben. Die obere Hälfte der Photographie zeigt das Spectrum des Chlor bei einem Drucke von etwa 100 mm, die untere Hälfte dasselbe Spectrum bei etwa 20 mm. Man sieht die ausserordentliche Verbreiterung der Linien nach grösseren Wellenlängen hin; man sieht ferner, wie verschieden sich die Linien verhalten, 3750 bleibt z. B. scharf, gewinnt nur an Intensität; man sieht endlich, dass trotz der Verbreiterung die Linien ihre Wellenlänge nicht verändern, wenn sie richtig definirt wird.

215. Ueberblickt man wieder die zahlreichen Angaben, die auf den vorigen Seiten kurz recapitulirt sind, so ergiebt sich Folgendes:

1) G. D. Liveing and J. Dewar, Investigations on the spectrum of magnesium. Proc. Roy. Soc. **32**. p. 189—203 (1881), siehe p. 93.

2) W. N. Hartley, On the physical characters of the lines in the spark spectra of elements. Proc. Roy. Soc. **49**. p. 448—451 (1891).

3) J. M. Eder und E. Valenta, Spectralanalytische Untersuchung des Argons. Wien. Denkschr. **64**. (1896). — Die Spectren des Schwefels. Wien. Denkschr. **67**. (1898). — Ueber das Funkenspectrum des Calciums und Lithiums und seine Verbreiterungs- und Umkehrungserscheinungen. Wien. Denkschr. **67**. (1898). — Das Spectrum des Chlors. Wien. Denkschr. **68**. (1899). — Das Spectrum des Brom. Wien. Denkschr. **68**. (1899).

1. Der Druck allein bringt keine Verbreiterung hervor, denn Spuren von Sauerstoff in verdichtetem Stickstoff geben ganz scharfe Linien.

2. In vielen Fällen sieht es so aus, als ob die Dichte, der Partialdruck, die Linien unscharf mache. Dafür sind die zahllosen Fälle anzuführen, wo wir Erscheinungen wie beim Wasserstoff finden. Auch die oft constatirte Thatsache, dass alle Verunreinigungen feinere Linien liefern, ist hier zu nennen. Dieser Annahme widersprechen aber die Versuche von Salet und Cazin, und von anderen, bei denen trotz hoher Dichte ganz scharfe Linien beobachtet wurden.

3. Es wäre nun die Annahme möglich, dass die erhöhte Dichte nur die Temperatur gesteigert hat, dass die Verbreiterung Folge der Temperatur ist. Dafür würde sprechen, dass in den Capillaren, wo wir wegen des kleineren Querschnitts, also grösserer Stromdichte, höhere Temperatur erwarten müssen, und wo sie auch experimentell nachgewiesen ist, die Linien im Allgemeinen breiter sind, als in den weiteren und kühleren Theilen der Röhren. Auch dass stärkere Entladungen die Linien verbreitern, kann in diesem Sinne gedeutet werden. Aber vor Allem die Versuche mit Flammen widersprechen: wenn wir finden, dass die Linien in einer Kerze ebenso breit oder schmal gemacht werden können, wie im Bogen oder dem condensirten Funken, so muss man ohne Weiteres zugeben, dass die Temperatur allein wenigstens nicht die Hauptrolle spielen kann. Auch dass wir in demselben Bogen oder Funken die Linien je nach der Dichte des Dampfes verschieden erhalten, ist dafür beweisend.

216. So sieht man denn, dass keine einzige der aufgestellten Erklärungen im Stande ist, alle Erscheinungen zu deuten. Man wird zweifellos auch die Art der erregenden Entladung berücksichtigen müssen, und vielleicht spielt sie die Hauptrolle: die Dichte des Stromes, das Potentialgefälle, der Character, ob continuirlich, intermittirend, oscillirend, wird jedenfalls einen sehr erheblichen Einfluss einerseits auf die erregten Schwingungen, andererseits auf die Constitution der schwingenden Atomcomplexe ausüben müssen. Da damit gleichzeitig in unbekannter Weise Temperatur, Dichte, Druck geändert werden, da wir über den Mechanismus des Uebergangs von electrischer in Lichtenergie gar nichts wissen, so bleibt eben auch diese Erscheinung der Verbreiterung ein ungelöstes Räthsel. Wir können nur sagen, dass sie eine complicirte Function all der genannten Factoren sein muss, und dass je nach den Bedingungen bald der eine, bald der andere mehr in den Vordergrund treten wird.

Einen entschiedenen Beweis für den Einfluss der Entladungsart auf die Verbreiterungserscheinungen hat die Beobachtung von Hemsalech[1]) gegeben, dass durch Einschaltung einer selbstinducirenden Spirale in den secundären Stromkreis eines Inductoriums die Linien des Wasserstoffs bei Atmosphärendruck ganz scharf werden. Ich habe auf diese Versuche schon an anderer Stelle[2]) hingewiesen und ausgeführt, dass ich die Erklärung von Hemsalech,

1) G. A. Hemsalech, Sur les spectres des décharges oscillantes. J. de phys. (3) **8.** p. 652—660 (1899).

2) Siehe diesen Band, § 118.

die Temperatur im Funken werde durch die Selbstinduction verringert, nicht für genügend halte. Ich glaube vielmehr, dass wir eine directe Wirkung der besonderen Entladungsart vor uns haben. Auch bei der Wirkung der Selbstinduction finden wir übrigens, ganz ebenso wie bei der Wirkung von Druck, Temperatur, Stärke der Entladung, dass die verschiedenen Linien eines Spectrums ganz verschieden beeinflusst werden, die einen werden gestärkt, die anderen geschwächt oder ganz beseitigt.

Hemsalech[1]) hat einige Versuche über die Wirkung verschiedener Entladungsarten ausgeführt, indem er den gewöhnlichen Funken benutzt, oder in den secundären Kreis einen flüssigen Widerstand oder die Selbstinduction einschaltet. Auch Huff[2]) zeigt, dass Einschaltung von Leidner Flaschen oder Selbstinduction einzelne Linien verstärkt, andere schwächt. Aber die Versuche sind noch zu wenig zahlreich und zu wenig variirt, als dass man irgend welche sichere Schlüsse ziehen könnte, und eingehendere Untersuchungen, z. B. über einen Einfluss der Schwingungsdauer der oscillirenden Entladung wären sehr erwünscht.

Es liegen noch zahlreiche Aeusserungen über den directen Einfluss der Entladungsart vor; folgende seien genannt: Wenn Czechowicz[3]) behauptet, je nachdem man einen Inductionsapparat oder eine Holtzsche Maschine verwende, variire in den Spectren von Cl, CO, $SiFl_4$ nicht nur die Zahl und das Aussehen, sondern auch die relative Stellung der Linien, so ist letzteres sicher falsch.

Trowbridge und Richards[4]) bemerken, dass ein Argonrohr mit continuirlicher Entladung einer Batterie das rothe Spectrum giebt, bei eingeschaltetem Condensator, also oscillirenden Entladungen, das blaue; sie meinen das Argonrohr als Kennzeichen für das Vorhandensein von Schwingungen benutzen zu können, und wollen es in diesem Sinne Talantoscope nennen. In einer weiteren Arbeit[5]) untersuchen sie in gleicher Weise N, H, die Halogene. Neue Thatsachen werden nirgends gefunden, aber zur Deutung der verschiedene Character der Entladung herangezogen, statt der verschiedenen Temperatur.

Interessante Beobachtungen über Veränderung im Aussehen der Linien machen Perot und Fabry[6]) mit ihrem Interferenzapparat. Sie benutzen den Inductor mit und ohne Condensator, die Holtzsche Maschine, Wechselstrom mit hoher Spannung, continuirlichen Strom. Verschiebungen der Linien treten nie auf, nur Aenderungen der Breite und Helligkeit.

1) G. A. Hemsalech, Sur les spectres des décharges oscillantes. J. de phys. (3) **9.** p. 437—444 (1900).

2) W. B. Huff, The spectra of mercury. Astrophys. J. **12.** p. 103—119 (1900).

3) Czechowicz, Ber. Chem. Ges. **9.** p. 1598 (1876).

4) J. Trowbridge and Th. W. Richards, The spectra of Argon. Amer. J. (4) **3.** p. 15—20 (1897).

5) J. Trowbridge and Th. W. Richards, The multiple spectra of gases. Amer. J. (4) **3.** p. 117—120 (1897).

6) A. Perot et Ch. Fabry, Sur l'alimentation des tubes de M. Michelson par diverses sources électriques. C. R. **128.** p. 1221—1223 (1899).

217. Wir haben bei den Flammenspectren die Frage erörtert, ob mit der Verbreiterung etwa eine Verschiebung der Linie verbunden sei; das war nicht der Fall. Bei dem electrisch erzeugten Spectrum dagegen ist eine solche Aenderung in der Wellenlänge in ernster zu nehmender Weise behauptet worden. Lockyer[1]) hat wohl zuerst bemerkt, dass wenn eine Selbstumkehr eintritt, die umgekehrte Linie nicht immer in der Mitte der hellen Linie liegt; aber darin liegt natürlich nicht der Ausdruck einer Veränderung der Wellenlänge, sondern nur der der unsymmetrischen Verbreiterung, wie das schon besprochen wurde.

Bei ungenügend scharfen Photographien, oder bei ungenügender Dispersion kann aber diese Erscheinung sehr leicht täuschen; es sieht dann so aus, als wäre die verbreiterte Linie nach der Seite der Verbreiterung, also im Allgemeinen nach längeren Wellenlängen hin verschoben. Ein solcher Schluss ist nun von Exner und Haschek[2]) gezogen worden; sie finden vielfach, dass in den Spectren starker Funken Linien verbreitert und gleichzeitig nach grösseren Wellenlängen verschoben worden seien, und meinen das deuten zu können durch die gleich zu besprechende Thatsache, dass Druck die Linien nach grösseren Wellenlängen hin verschiebt. Es ist wohl zweifellos, dass in vielen der angeführten Fälle eine Täuschung vorliegt; Eder und Valenta[3]) haben ausgezeichnete Photographien einiger der Linien veröffentlicht, für welche Exner und Haschek die Verschiebung gefunden zu haben glaubten, und da zeigt ein Blick, dass von Verschiebung keine Rede ist.[4]) Ob indessen alle beobachteten Verschiebungen auf Irrthum beruhen, möchte ich dahin gestellt lassen; auch Mohler[5]) findet solche, wenn auch in viel geringerem Betrage; freilich scheint mir auch seine Messmethode, — nach einander photographirtes Funken- und Vergleichsspectrum, — nicht einwandsfrei, wenn es sich um Verschiebungen von nur einigen Hundertsteln einer A. E. handelt. Dagegen findet die Annahme, dass eine Verschiebung durch Druck im Funken möglich sei, eine Stütze durch die im ersten Bande erwähnten Versuche von Wilsing.[6]) Freilich handelt es sich hier um Funken in Flüssigkeiten, so dass die Verhältnisse nicht direct vergleichbar sind.

Uebrigens hat schon viel früher V. Schumann[7]) Beobachtungen an Geisslerröhren mit Wasserstoff beschrieben, welche Verbreiterungen, Umkehrungen, Verschiebungen der umgekehrten Linien zeigten. Sie traten auf, wenn

1) J. N. Lockyer, Note on some phenomena attending the reversal of lines. Proc. Roy. Soc. **28**. p. 428—432 (1879).

2) F. Exner und E. Haschek, Ueber die ultravioletten Funkenspectra der Elemente. Wien. Ber. **106**, IIa. p. 1127—1152 (1897), siehe p. 1127—1131.

3) J. M. Eder und E. Valenta, Ueber das Funkenspectrum des Calciums und des Lithiums und seine Verbreiterungs- und Umkehrungserscheinungen. Wien. Denkschr. **67**. (1898).

4) Siehe § 261.

5) J. F. Mohler, Pressure in the electric spark. Astrophys. J. **10**. p. 202—206 (1899).

6) Siehe Band I, § 230.

7) V. Schumann, The hydrogen line H_β in the spectrum of Nova Aurigae and in the spectrum of vacuum tubes. Astron. & Astrophys. **12**. p. 159—166 (1893).

starke Entladungen mit Leidner Flasche und Funkenstrecke durch Gas von höherem Druck, 30—80 mm, gingen, bei um so niedrigerem Druck, je grösser die Funkenstrecke war. Schon Schumann weist auf die Aehnlichkeit der so umgestalteten Linien mit denen in neuen Sternen hin.

218. Es ist auch durchaus plausibel, dass im Funken eine Drucksteigerung stattfinden kann, wenn man die ausserordentlich kurze Dauer des Funkens berücksichtigt; die neu entstandenen Metalldämpfe erhöhen den Druck, der nicht Zeit hat sich auszugleichen. Haschek[1]) macht einen Versuch, Druck und Temperatur an verschiedenen Stellen eines Funkens zu berechnen: er denkt sich, die Metalltheilchen werden von den Electroden mit einer gewissen Geschwindigkeit abgeschleudert, verlangsamen aber ihre Bewegung, je weiter sie sich entfernen, wie das Schuster und Hemsalech fanden (Bd. I, § 183). Die Theilchen stauen sich also, ihre Energie geht in Wärme über; auf Grund einiger Hypothesen und der Schusterschen Beobachtungen[2]) wird Druck und Temperatur berechnet. — Mir scheinen alle Schlüsse unhaltbar, da sie mit bekannten Erscheinungen in Widerspruch stehen.

Nach Haschek soll Druck, Dichte, Temperatur im Funken steigen, also auch die Helligkeit der Linien zunehmen, je heisser die Electroden sind. Aber das Gegentheil ist bekannt: wenn die Electroden heiss werden, werden die Metalllinien schwächer, Kühlen der Electroden (z. B. auch Befeuchten), macht sie wieder heller, wie nach den Beobachtungen von Hartley an verschiedenen Stellen dieses Bandes mitgetheilt ist.[3])

In einer weiteren Abhandlung vergleicht dann Haschek[4]) die Lage einiger Linien im Bogen mit der im Funken, indem er die Messungen von Rowland denen von Exner und Haschek gegenüberstellt. Es finden sich im Funken immer grössere Wellenlängen, die Differenzen betragen bis zu 0.20 A. E. Schon diesen Vergleich halte ich für unstatthaft; der Autor hätte selbst Bogenspectra messen müssen, die gleichzeitig mit dem Funkenspectrum auf derselben Platte aufgenommen sind. Er berechnet dann aus den von Humphreys für dieselben Linien im Bogen beobachteten Druckverschiebungen den Druck im Funken; aber die verschiedenen Linien desselben Metalls geben ganz verschiedene Werthe: für Cr liegen z. B. die Drucke zwischen 9 und 28 Atmosphären, für Ti zwischen 15 und 71, für Va gar zwischen 16 und 133. Haschek schliesst denn auch, dass die Verschiebungen im Funken von denen im Bogen ganz verschieden sind; ich freilich möchte diesen Schluss nicht als sicher anerkennen, weil ich eben die Art der Bestimmung für sehr bedenklich halte.

1) E. Haschek, Druck und Temperatur im electrischen Funken. Wien. Ber. **109**, IIa. p. 866—877 (1900).

2) Uebrigens beruhen nach den Versuchen von Schenck [Astrophys. J. **14**. p. 116—135 (1901)] die Zahlenangaben von Schuster und Hemsalech auf einer irrthümlichen Deutung der Photographien.

3) Siehe auch Band I, § 213.

4) E. Haschek, Spectralanalytische Studien. Wien. Ber. **110**, IIa. p. 181—203 (1901), auch Astrophys. J. **14**. p. 181—201 (1901).

Zweifellos unrichtig dagegen scheinen mir die weiteren Beobachtungen von Haschek: er will nun nachweisen, dass nicht nur der Druck, sondern auch die Dichte des Dampfes Verschiebungen hervorbringe, auch im Bogen. Er tränkt dazu Kohlen mit verschieden concentrirten Kalilösungen und misst die Linien bei 4044 und 4047 im Bogen und Funken. Die erste Linie soll im Bogen zwischen 4044.310 und 4044.392, im Funken zwischen 4044.300 und 4044.382 liegen. Ueber den Funken habe ich selbst keine Erfahrung, für den Bogen aber bestreite ich auf das Entschiedenste die Richtigkeit; für viele Linien habe ich zahlreiche Messungen, bei denen die Menge des Materials zwischen ausserordentlichen Grenzen schwankte, von einer nur als Verunreinigung vorhandenen Spur anfangend bis zu dem Falle, wo der Bogen in einem Haufen Salz des betreffenden Metalls brannte; aber nie habe ich derartige Verschiebungen bemerkt. Auch Humphreys und Mohler[1]) betonen immer wieder, dass nach zahlreichen Messungen die Menge des anwesenden Materials keinerlei Einfluss habe, nicht die Dichte, sondern nur der Druck in Betracht komme.

Diese letzten Versuche von Haschek bestärken also sehr erheblich den Verdacht, dass er und Exner auch in den übrigen Fällen ungleichmässige Verbreiterung als Verschiebung gemessen haben. Es ist vielleicht nicht überflüssig, zu erwähnen, dass Haschek auch negative Abweichungen findet, d. h. negativen Druck im Funken: diese berücksichtigt er nicht weiter, während sie doch die Vermuthung sehr nahe legen, dass es sich überall nur um Versuchsfehler handle. Ferner ist zu bemerken, dass auf der Yerkes-Sternwarte die Versuche wiederholt worden sind[2]), wobei aber Funken und Bogen auf derselben Platte photographirt wurden. Die grösste beobachtete Differenz der Wellenlängen betrug nur 0.04 A. E., während Haschek in zahlreichen Fällen mehr als 0.1 findet, und die grösste Differenz sogar 0.36 beträgt. Auch dadurch wird die Vermuthung bestärkt, dass es sich überhaupt nur um Versuchsfehler handle.

219. Während Eder und Valenta zu demselben Schlusse gelangen, haben sie selbst[3]) früher Verschiebungserscheinungen beobachtet, und zwar zuerst beim Argon. Wenn man sehr stark condensirte Entladungen verwendet, namentlich wenn der Druck des Gases höher ist, 15 bis 20 mm, so tritt ausser den schon bekannten beiden Spectren des Argon ein drittes auf, in welchem viele Linien der anderen Spectren fehlen, viele Linien verbreitert sind, und einige verschoben. Eder und Valenta sagen: „Viele der Linien bleiben hiebei in völliger Coincidenz mit Linien des blauen oder rothen Argonspectrums, aber einzelne Gruppen von Linien zeigen eine Verschiebung gegen Roth (durchschnittlich um vielleicht $\frac{1}{2}$ bis 1 A. E.), obschon ihre Zusammengehörig-

1) Siehe weiterhin, § 229.

2) Astrophys. J. **14**. p. 201 (1901).

3) J. M. Eder und E. Valenta, Spectralanalytische Untersuchung des Argons. Wien. Denkschr. **64**. (1896).

keit zu correspondirenden scharfen Linien des blauen Argonspectrums augenscheinlich vorliegt. Bei manchen Linien findet eine einseitige Verbreiterung statt, so dass durch dieses Phänomen die erwähnte Verschiebung für eine scheinbare gehalten werden könnte. Dagegen sind bei vielen Linien die Verschiebungen um so vieles grösser als die Verbreiterungen, dass man gezwungen ist, eine wahre und wirkliche Verschiebung dieser Linien, resp. Aenderung der Wellenlängen anzunehmen, welche durchaus nicht unbedeutend ist, wenngleich man von vorn herein nicht zu dieser Annahme geneigt sein mag."

Die Autoren geben eine Reproduction einer Aufnahme, welche die Erscheinung zeigen soll. Ich muss aber gestehen, dass sie mich nicht von der Realität der Verschiebung überzeugt; in fast allen Fällen liegt die scharfe Linie innerhalb des von der verbreiterten Linie überdeckten Gebietes, wenn auch an einem Rande, es kann sich also hier immer um unsymmetrische Verbreiterung handeln. Nur im Falle der Linie 3477 ist das nicht der Fall; sie wird der Linie 3476.36 des scharfen Spectrums zugeordnet, die in der That nicht coincidirt. Da aber auch eine scharfe Linie 3478.42 gemessen ist, so könnte die verbreiterte Linie dazu gehören, die andere scharfe Linie verschwunden sein. Freilich geben Eder und Valenta in der Wellenlängentabelle die Linie 3478.36 als im dritten Spectrum auch noch vorhanden an, davon sieht man aber auf der Photographie nichts. Vielleicht also geben die Originalaufnahmen die Ueberzeugung einer Verschiebung, aus der sonst sehr schönen Reproduction kann ich sie nicht gewinnen.[1])

Ebenso geht es in einem zweiten Falle: auch beim Schwefel haben Eder und Valenta[2]) mit Verbreiterung Verschiebung einzelner Linien beobachtet und geben auch hier eine vergrösserte Photographie eines Theiles des scharfen und des verbreiterten Spectrums, da, wie sie sagen, „ihre Angaben sonst auf Zweifel stossen würden." Aber auch hier überzeugt mich die Photographie nicht von einer wirklichen Aenderung der Wellenlänge, und anderen, denen ich sie zeigte, geht es ebenso.

Nach alle dem möchte ich die Frage, ob in Funken oder in Geisslerröhren Verschiebungen eintreten können durch den Druck, welchen die Entladung selbst erzeugt, und ob eine solche Verschiebung, falls sie vorhanden ist, mit der im Bogen beobachteten analog ist, vorläufig als mindestens unentschieden betrachten.

220. Wenn man den Druck in Geisslerschen Röhren immer kleiner macht, oder die Stärke der Entladung schwächt, so werden die Emissionslinien immer weniger hell und eine nach der andern wird unsichtbar. Es wird schliesslich nur die hellste Linie übrig bleiben; dabei ist aber unter hellster Linie natürlich nicht diejenige mit grösster Intensität, sondern die zu verstehen, welche auf unser Auge die grösste Wirkung ausübt. Da die Empfindlichkeit unseres

---

1) Auch J. R. Rydberg bezweifelt die Realität der Verschiebung der Argonlinien: On the constitution of the red spectrum of argon. Astrophys. J. **6**. p. 338—348 (1897).

2) J. M. Eder und E. Valenta, Die Spectren des Schwefels. Wien. Denkschr. **67**. (1898).

Auges für gelb und grün so ausserordentlich der für andere Farben überlegen ist, da ferner die Glasprismen meist das Blau sehr schwächen, so folgt ohne Weiteres, dass besonders häufig nur eine Linie im Gelben oder Grünen übrig bleiben wird. Man hat indessen nicht immer erkannt, dass dies eine rein subjective Erscheinung ist, die mit der Beschaffenheit des Spectrums gar nichts zu thun hat, sondern nur durch dessen Lichtschwäche und durch Eigenschaften unseres Auges und der Apparate bedingt ist.

Die ersten derartig falsch gedeuteten Beobachtungen stammen von Frankland und Lockyer[1]), die fanden, dass man im Wasserstoffspectrum unter Umständen H_δ nicht sehe, oder wie sie sagen, dass H_δ fehle; andererseits bestehe unter Umständen das Wasserstoffspectrum nur aus der grünen Linie H_β. Ebenso bestehe bei gewissen Bedingungen das Stickstoffspectrum nur aus dem grünen Paar. Frankland und Lockyer wollen alle diese Erscheinungen auf besondere Temperaturen zurückführen und ziehen z. B. den Schluss, die Temperatur der Nebel müsse sehr niedrig sein, weil Stickstoff in ihnen nur durch das erwähnte grüne Paar angezeigt werde, — entsprechend der damals üblichen Deutung der Nebellinie.

Uebrigens war die Erscheinung selbst schon früher bemerkt; schon Plücker und Hittorf[2]) geben an, dass bei Wasserstoff schliesslich nur H_β sichtbar bleibe, und Waltenhofen[3]) sagt, es verschwinde zuerst H_α, dann H_γ, endlich H_β, aber wohl nur, weil dies stärker sei, als H_δ. Für Stickstoff giebt Waltenhofen an, es verschwänden zuerst die rothen, gelben und violetten Linien, dann die grünen, die blauen blieben zuletzt übrig.

Dass es sich nur um die Schwächung des Lichtes handelt, ist dann von verschiedenen Seiten nachgewiesen worden; Huggins[4]) schwächt das Licht eines Geisslerrohres durch absorbirende Gläser, Fievez[5]) entwirft mit Linse ein Bild der Lichtquelle auf dem Spalt und bringt zwischen Spalt und Linse ein Diaphragma, durch dessen Verschiebung nach der Linse hin die einfallende Lichtmenge beliebig geschwächt werden kann; man kann auch den Spalt allmählich verengern; durch alle diese Mittel wird das Licht der Quelle nur geschwächt, nicht in seiner Zusammensetzung geändert; man sieht dabei alle die Erscheinungen, welche auch bei zunehmender Verdünnung oder abnehmender Stromstärke beobachtet wurden[6]). Es sind so Wasserstoff, Stickstoff,

1) E. Frankland and J. N. Lockyer, Researches on gaseous spectra in relation to the physical constitution of the sun, stars and nebulae. Proc. Roy. Soc. **17.** p. 453—454 (1869). Siehe auch Proc. Roy. Soc. **18.** p. 79—80 (1870).

2) J. Plücker and J. W. Hittorf, Phil. Trans. **155.** p. 1—29 (1865) siehe p. 21.

3) A. v. Waltenhofen, Einige Beobachtungen über das electrische Licht in höchst verdünnten Gasen. Wien. Ber. **51,** II. p. 535—545 (1865), auch Pogg. Ann. **126.** p. 527—539 (1865).

4) W. Huggins, Phil. Trans. **158,** II. p. 529—564 (1868).

5) Ch. Fievez, Recherches sur l'intensité relative des raies spectrales de l'hydrogène et de l'azote, en rapport avec la constitution des nébuleuses. Bull. de Belg. (2) **49.** p. 107—113 (1880). Siehe auch Bull. de Belg. (2) **50.** p. 91—98 (1880).

6) Versuche über den Einfluss des Druckes hat für N, H, CO_2 und CO auch W. Crookes veröffentlicht: On the viscosity of gases at high exhaustions. Phil. Trans. **172,** II. p. 387—434 (1881), auch Ann. chim. et phys. (5) **24.** p. 476—547 (1881).

Magnesium untersucht, doch lohnt es nicht, näher auf die im übrigen selbstverständlichen Resultate einzugehen.

Aehnliche Versuche sind noch vielfach gemacht: so von Rand Capron[1]), welcher das Geisslerrohr immer weiter abrückt, und bei Füllung mit H, O, CO, Leuchtgas findet, dass zuerst Roth, dann Gelb, dann Violett, zuletzt Grün verschwindet. Auch Secchi[2]) macht diese Angabe, und Chautard[3]) findet Gleiches bei Abschwächung des Stromes. Auch Young[4]) bestätigt die Resultate.

221. Ueber den Zusammenhang zwischen der Intensität der Emission von Geisslerröhren und dem Drucke sind nur sehr wenige Beobachtungen veröffentlicht worden, die noch keinen rechten Einblick in die Verhältnisse gestatten; absolut genommen haben auch Zahlenangaben wenig Werth, da sie von zu vielen unbekannten Bedingungen abhängen. — Die ersten Messungen sind wohl auf der Sternwarte in Greenwich[5]) ausgeführt worden; die Intensitäten der vier ersten Wasserstofflinien fanden sich bei verschiedenen Drucken in mm:

Druck	387	297	217	150
H_α	10	10	10	10
H_β	10	8	8	9
H_γ	4	3—4	1	3
H_δ	1	0?	0	0.1

Gleichzeitig sind auch recht interessante Messungen über die Breite von H_β zwischen 675 und 4 mm Druck ausgeführt, nach welchen die Breite zwischen 514 und 4 A. E. variirt. — Schuster[6]) theilt noch weitere Beobachtungen aus Greenwich über den Einfluss einer Funkenstrecke mit: ohne Funkenstrecke war H_α um ein viertel heller, als H_β, mit Funkenstrecke aber war H_α nur $\frac{2}{3}$ so hell als H_β. Man darf aber hierbei nicht vergessen, dass es sich nur um subjective Intensität handelt; ob absolut H_β stärker werden kann, als H_α, ist eine interessante, erst später zu erörternde Frage.

Vogel[7]) sagt, bei Funken durch Wasserstoff von Atmosphärendruck sei H_β heller als H_α, in Geisslerröhren aber H_α heller als H_β.

Nebel[8]) misst für eine Wasserstoffröhre die Helligkeit der drei Linien

1) J. Rand Capron, Relative intensity of the spectral lines of gases. Phil. Mag. (5) **9**. p. 329—330 (1880).

2) A. Secchi, Sulla nebulosa d'Orione. Atti acc. Lincei **21**. p. 137 (1868).

3) J. Chautard, Phénomènes observés dans les spectres produits par la lumière des courants d'induction traversant les gaz raréfiés. C. R. **59**. p. 383—384 (1864).

4) C. A. Young, Bull. Acc. Belg. (2) **50**. p. 8 (1880).

5) Greenwich Observations 1876; Spectroscopic Observations p. 78—122 (1876).

6) A. Schuster, Rep. Brit. Ass. 1880, p. 296.

7) H. W. Vogel, Ueber die Spectra des Wasserstoffs, Quecksilbers und Stickstoffs. Berl. Ber. 1879, p. 586—604.

8) B. Nebel, Ueber die in einer Plücker'schen Wasserstoffröhre frei werdende Energie und deren Einfluss auf die Intensität des Lichts. Rep. f. phys. Techn. **21**. p. 671—682 (1885).

wenn verschieden starke Entladungen hindurchgehen, und gleichzeitig Stromstärke und Potentialdifferenz an den Enden der Röhre. Er erhält Resultat, dass mit zunehmender frei werdender Energie die Intensität der Linien wächst, aber schneller, als die Energie. — Lagarde[1] findet: wenn bei gleichbleibendem Druck die Stromstärke nach arithmetischer Reihe wächst, so nimmt die Intensität einer Linie nach geometrischer Reihe zu. Bei abnehmendem Druck wächst die Intensität für dieselbe Stromstärke, desto mehr, je stärker der Strom ist und je kürzer die Wellenlänge ist.

K. Ångström[2]) misst mit dem Bolometer die Strahlung der Gase in Geisslerschen Röhren. Diese Versuche sind sehr wichtig, weil sie frei sind von der subjectiven Färbung der ocularen Messung, aber sie leiden an dem Uebelstand, dass wegen der geringen Wirkung nur die Gesammtstrahlung gemessen werden kann; alle Veränderungen, die in der Beschaffenheit des Spectrums stecken, die Verbreiterungen und das Auftreten neuer Linien, sind unbemerkt eingeschlossen. Ångström findet: für bestimmten Druck ist die Strahlung des positiven Lichtes proportional der Stromstärke. Bei niedrigen Drucken, 0.1 bis 1.5 mm, bleibt die Strahlung unverändert, dann aber wächst sie und ändert ihren Character. Für ein bestimmtes Gas und einen Druck ist die Beschaffenheit der Strahlung unabhängig von der Intensität der Entladung. Bei wachsendem Druck werden die kürzeren Wellenlängen, d. h. die durch Alaun durchgelassenen, relativ schwächer gegen die nicht durch Alaun durchgelassenen. Die Versuche sind mit H, N, O, CO ausgeführt, als Stromquelle diente theils eine Accumulatorenbatterie, theils ein Inductionsapparat.

Ferry[3]) misst wieder photometrisch bei H, N, C, Hg, zum Theil Banden dieser Stoffe. Er benutzt, um dem Einwand der vielfachen Entladungen des Inductionsapparates zu entgehen, eine Batterie von 1200 Elementen. Die Resultate sind: Zwischen 0,25 und 4,00 mm Druck und bei Strömen von 1 bis 6 Milliampere ist die Intensität proportional zur Stromstärke. Bei constantem Strom nimmt die Helligkeit zu bei abnehmendem Druck, erst langsam, dann immer schneller. — Lewis[4]) hat Angaben über den Einfluss des Druckes auf die Linie H_β und das zweite Wasserstoffspectrum; ich gebe einige Zahlen nach der Curve:

1) H. Lagarde, Mesure de l'intensité photométrique des raies spectrales de l'hydrogène. C. R. **95**. p. 1350—1352 (1882). Recherches photométriques sur le spectre de l'hydrogène. Ann. chim. et phys. (6) **4**. p. 248—370 (1885). Siehe dazu E. Wiedemann, Ann. chim. et phys. (6) **7**. p. 143—144 (1886).

K. Ångström, L'intensité de la radiation des gaz sous l'influence de la décharge ... préliminaire. Öfvers. K. Vet. Akad. Förh. 1891, Nr. 6. p. 378—379. — Bolo... ...hungen über die Stärke der Strahlung verdünnter Gase unter dem Einflusse ...ung. Nova Acta Ups. (3) (1892), 45 pp., abgekürzt auch Wiedem. Ann.

11... ...lation between pressure, current and luminosity of the spectra ... Physical. Rev. **7**. p. 1—9 (1898).

6) Versuc... ...ss kleiner Beimengungen zu einem Gase auf dessen Spec... veröffentlicht: On the v... (1899), auch Astrophys. J. **10**. p. 137—163 (1899). (1881), auch Ann. chim. ...

Druck	0.7	1.0	2.0	2.8	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0	12	14	16	18	20	30	42
Intens.	33	50	88	108	107	95	80	67	55	46	38	32	23	17	13	10	8	3	1

Einige photometrische Messungen macht auch Kalähne[1]: Für die Stickstoffbanden bei 606 findet er die Lichtstärke proportional der Stromstärke des continuirlichen Stromes. Bei Quecksilberlinien wuchs die Helligkeit langsamer als die Stromstärke, desto langsamer, je enger das Rohr. Für Cd und Quecksilber nimmt mit wachsendem Druck die Helligkeit der Linien ab, die des continuirlichen Grundes wächst, beides, wie es schien, proportional dem Druck. — Zwischen der Stromarbeit, gemessen durch Potentialgefälle und Intensität, und der Helligkeit fand sich keine einfache Beziehung.

c) Theoretische Erörterungen.

222. Fragen wir schliesslich nach den Versuchen einer Erklärung der Verbreiterung, so finden wir zuerst die im vorigen Kapitel ausführlich erörterte Theorie der molecularen Störungen. Sie nimmt an, dass bei den Zusammenstössen die Moleceln nicht frei sind, sondern unter die Einwirkung äusserer Kräfte kommen, und dass dabei erzwungene Schwingungen erzeugt werden, die den ursprünglichen Eigenschwingungen nahe liegen. Danach wird man erwarten müssen, dass vornehmlich eine Dichteänderung verbreiternd wirken muss, aber auch eine Temperatursteigerung kann in Folge der vergrösserten Stärke der Stösse in Betracht kommen, und von den verschiedenen Autoren ist je nach ihrem Standpunkt bald das eine, bald das andere mehr betont worden. Es scheint, dass diese Erklärung, die ziemlich allgemein angenommen ist, in den meisten Fällen, wo es sich um erhebliche Verbreiterungen handelt, zutreffend ist.

223. Lippich[2]) freilich meint, es sei unmöglich, dass ein Körper, der bestimmter Schwingungen fähig sei, auch andere sehr naheliegende ausführe, und ebenso wenig sei es wahrscheinlich, dass unendlich wenig verschieden gebaute Moleceln vorhanden seien, welche die Verbreiterung bewirkten, und er führt daher einen anderen Grund für die Verbreiterungen auf, der sich in gewissem Sinne, nämlich für die endliche Breite der Linien und für kleine Verbreiterungen, als richtig herausgestellt hat. Er berücksichtigt die Bewegung der leuchtenden Theilchen und die dadurch bedingte Aenderung der Wellenlänge nach dem Dopplerschen Princip. Bewegt sich ein Molecel mit der Geschwindigkeit c unter dem Winkel ϑ gegen die Collimatoraxe, so verwandelt sich die Wellenlänge λ_0 in die $\lambda = \lambda_0\left(1 \mp \frac{c \cos\vartheta}{v}\right)$, wo v die Lichtgeschwindigkeit bedeutet. Berücksichtigt man nun, dass die Theilchen sich nach allen möglichen

1) A. Kalähne, Ueber die Spectra einiger Elemente bei der stetigen Glimmentladung in Geisslerschen Röhren und die Abhängigkeit der Lichtstrahlung von Stromstärke und Druck. Wiedem. Ann. **65**. p. 815—848 (1898).

2) F. Lippich, Ueber die Breite der Spectrallinien. Pogg. Ann. **139**. p. 465—479 (1870).

Richtungen bewegen, so findet man, dass eine Spectrallinie aus einem hellsten Theil in der Mitte bestehen muss, der nach beiden Seiten an Intensität abnimmt. Die Breite β, gerechnet bis zu den Stellen, wo die Intensität halb so gross ist, als in der Mitte, ergiebt sich zu:

$$\beta = \frac{2 \times 485}{\sqrt{273}} \cdot \frac{\alpha \lambda}{v} \sqrt{\frac{T}{\varrho}},$$

wo α von der Dispersion des betreffenden Instrumentes abhängt, ϱ die Dichte des betreffenden Gases bezogen auf Luft, T die absolute Temperatur, und 485 m die Moleculargeschwindigkeit der Luft bei 0 Grad ist. Daraus folgt:

$$\frac{\delta \lambda}{\lambda_0} = \frac{2}{v} \frac{485}{\sqrt{273}} \sqrt{\frac{T}{\varrho}}$$

oder: „Das Verhältniss der Differenz der Wellenlängen, die den Rändern des Spectralstreifens entsprechen, zur mittleren Wellenlänge dieses Streifens ist: 1. bei einem und demselben Gase constant für alle Spectralstreifen, und 2. bei verschiedenen Gasen der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur direct, der Quadratwurzel aus der Dichte aber umgekehrt proportional."

Lippich berechnet danach, dass die halbe Breite der Linie H_β betragen müsse: bei 0°: 0.06, bei 100°: 0.12, bei 2500°: 0.18 A. E. Er führt dann noch ausführlich aus, dass auch bei Umkehrungen eine Verbreiterung durch die Bewegung der Moleceln eintreten müsse.

Dieselben Betrachtungen stellt dann Pfaundler[1]) an, offenbar ohne die Abhandlung von Lippich zu kennen; er führt die Verbesserung ein, dass er nicht nur die verschiedene Richtung der Moleceln berücksichtigt, sondern auch die verschiedene Grösse der Geschwindigkeit nach dem Maxwellschen Gesetz; die Zahlenwerthe werden dadurch freilich nicht merklich geändert.

224. Der Erste, welcher gesucht hat, die sich aus der kinetischen Gastheorie ergebende Breite mit der wirklich beobachtbaren zu vergleichen, ist Ebert[2]). Um die Breite der Linien zu bestimmen, verwendet er die Methode der hohen Gangunterschiede. Die Zahl der Interferenzringe, welche man z. B. mit dem Newtonschen Farbenglase beobachten kann, hängt ja ausschliesslich von der Homogenität der Spectrallinie ab, deren Licht zur Beleuchtung verwandt wird, und so kann man aus der Ordnungszahl des letzten sichtbaren Ringes auf die Breite der Linie einen Schluss ziehen. Ebert geht so vor, dass er berechnet, wieviel Ringe hätten sichtbar sein können, wenn die Breite durch die Bewegung der Moleceln nach dem Dopplerschen Princip hervorgebracht ist, und diese Zahl mit der wirklich von ihm beobachteten vergleicht. Er benutzt die rothe Wasserstofflinie, die D-Linie und die Quecksilberlinie. Die D-Linien sind in der Bunsenflamme durch Einspritzen sehr verdünnter Lösung erzeugt, die beiden andern im Geisslerrohr. Als Temperaturen wer-

1) L. Pfaundler, Ueber die Anwendung des Dopplerschen Principes auf die fortschreitende Bewegung leuchtender Gasmassen. Wien. Ber. **76**. p. 852—857 (1877).

2) H. Ebert, Zur Anwendung des Dopplerschen Principes auf leuchtende Gasmolecüle. Wiedem. Ann. **36**. p. 466—473 (1889).

den 0°, 1000°, 3000° C. angesetzt, also niedrige Zahlen, welche sicher zu kleine Breiten, zu hohe mögliche Ordnungszahlen der Interferenzringe ergeben müssen. Er findet:

	Hα	D	Hg
Ordnungszahl berechnet .	24000	44190	163800
„ beobachtet .	64000	60000	150000

Bei Quecksilber wären mit besserem Apparate noch viel höhere Interferenzringe sichtbar gewesen, also ergiebt sich, dass in allen Fällen die beobachtete Breite kleiner, als die berechnete gewesen ist. Ebert zieht daher den Schluss, das Dopplersche Princip gelte nicht für bewegte Moleceln, die Breite der Linien lasse sich nicht erklären durch die Bewegung der Moleceln, sondern sie sei stets kleiner, als aus der Theorie folge.

Nun weist aber Rayleigh [1]) nach, dass dieser Schluss auf einem Rechenfehler beruht, der bei der Formel für den Zusammenhang zwischen der Breite der Linie und der Ordnungszahl des äussersten Ringes begangen ist. Ebert benutzt eine Formel, die er für den Fall zweier dicht neben einander liegender getrennter Spectrallinien, z. B. der beiden D-Linien, abgeleitet hat, und wendet sie auf den vorliegenden Fall an, wo wir eine breite Linie haben. Rayleigh zeigt, dass das nicht gestattet ist, berechnet die genauere Formel, wobei auch die verschiedene Geschwindigkeit der Moleceln nach dem Maxwellschen Gesetz berücksichtigt wird, und erhält als Resultat, dass für gegebene Breite einer Linie die Ordnungszahl des höchsten sichtbaren Ringes etwa vier Mal so gross ist, als Ebert berechnet hatte. Damit fällt also aller Widerspruch in den Ebertschen Zahlen.

225. Dasselbe Resultat zeigt sich denn auch in unvergleichlich sorgfältigeren Versuchen von Michelson [2]) mit seinem Interferenzapparat. Er untersucht eine grosse Menge von Linien, die mit Geisslerröhren erzeugt werden, in Bezug auf ihre Sichtbarkeitscurve. Die eben angeführte Berechnung von Rayleigh ergiebt, dass für Wasserstoff $\frac{\Delta}{\lambda} = 22500$ sein müsse (wo Δ den Gangunterschied bedeutet, für welchen die Sichtbarkeit auf die halbe Grösse herabgesunken ist), wenn man die Moleculargeschwindigkeit gleich 2000 m setzt. Für die anderen Substanzen ergiebt sich dann, wenn die Temperaturdifferenzen vernachlässigt werden, für die Zahl der Wellenlängen in dem Gangunterschied, der die Sichtbarkeit auf $\frac{1}{2}$ bringt, $22500\sqrt{m}$, wenn m ihr Atomgewicht bedeutet. In der folgenden Tabelle sind die gefundenen und die so berechneten Zahlen zusammengestellt:

---

1) Lord Rayleigh, On the limit to interference when light is radiated from moving molecules. Phil. Mag. (5) **27**. p. 298—304 (1889).

2) A. A. Michelson, On the application of interference methods to spectroscopic measurements. II. Phil Mag. (5) **34**. p. 280—299 (1892), auch Astron. & Astrophys. 11. p. 884—903 (1892).

Element	Linie	$\frac{\Delta}{\lambda}$ gefunden	$\frac{\Delta}{\lambda}$ berechnet
H	656	30000	22500
H	486	18000	22500
O	616	55000	80000
Na	616	107000	108000
Na	589	133000	108000
Na	567	109000	108000
Na	515	85000	108000
Na	498	110000	108000
Zn	636	104000	182000
Zn	481	98000	182000
Cd	644	215000	238000
Cd	509	236000	238000
Cd	480	134000	238000
Hg	579	400000	317000
Hg	577	270000	317000
Hg	546	420000	317000
Hg	436	230000	317000
Tl	535	400000	322000

Wenn man die Schwierigkeit solcher Messungen bedenkt, und die zahlreichen Vernachlässigungen, so wird man die Uebereinstimmung sehr gut nennen müssen. Es ist damit zweifellos wahrscheinlich gemacht, dass bei den kleinen Drucken in Geisslerröhren die Breite der Linien nur von der Bewegung der Moleceln herrührt.

Um zu zeigen, dass bei so niedrigen Drucken die Dichte wirklich ausser Acht gelassen werden kann, macht Michelson noch eine Messungsreihe über die Breite der rothen Wasserstofflinie bei verschiedenen Drucken. Die folgende Tabelle giebt die Drucke und die halbe Breite der Linie:

Druck	90	71	47	23	13	9	3	0.5 mm
Halbe Breite	0.128	0.116	0.095	0.071	0.056	0.053	0.050	0.048

Die Resultate können dargestellt werden durch die Gleichung:

$$\delta = 0{,}047 + 0{,}00093 \text{ p.}$$

Aehnliche, wenn auch nicht ganz so gut übereinstimmende Zahlen fanden sich für die blaue Wasserstofflinie. Daraus folgt, dass wenigstens für Wasserstoff, wahrscheinlich auch für die anderen Substanzen, bei abnehmendem Druck die Breite einer Grenze zustrebt, welche von der betreffenden Substanz und von der Temperatur abhängt, und dass die stärkere Verbreiterung einfach dem Druck proportional ist. Für Drucke unter 5 mm kann man die Verbreiterung durch die Dichte, d. h. den Einfluss der Zusammenstösse, vernachlässigen.

Michelson macht noch weitere sehr interessante Versuche: er bringt in die Wasserstoffröhre Hg, um zu sehen, ob dadurch die Breite der H-Linie verändert wird; aber auch wenn er die Temperatur so hoch steigert, dass die Hg-Linie zehn Mal so breit ist, als die H-Linie, ist diese dadurch nicht beeinflusst. Das scheint entschieden gegen die Veränderung der Schwingungen

eines Molecels durch andere zu sprechen. Ferner findet er, dass die Breite der Wasserstofflinien sich nicht verändert, wenn er die Temperatur von 75° auf 140° steigert, bei unverändertem Druck. Die Hg-Linie wurde nicht verändert, wenn statt des metallischen Quecksilbers Salze genommen wurden. Dagegen zeigte sich, dass wenn Na, Tl, Li in der Bunsenflamme verdampft wurden, die Linien zehn Mal so breit waren, als im Vacuum des Geisslerrohres, während man nach der Temperatursteigerung nur die doppelte Breite erwarten sollte. Das zeigt, dass die Dichte der Dämpfe bedeutend sein muss, sich aber durchaus nicht aus dem Volumen der glühenden Gase und der Menge der verdampften Substanz berechnen lässt. — Zum Schluss bemerkt Michelson, dass wenn man Dämpfe bei sehr niedrigen Temperaturen beobachten könnte, Gangunterschiede von mehreren Metern möglich wären. Aber auch dann würde man zu einer Grenze kommen, da homogenes Licht unmöglich ist. Wenn ein Theilchen strahlt, also Energie nach aussen abgiebt, so muss die Amplitüde abnehmen, und dadurch wird der Wellenzug unhomogen, selbst wenn die Schwingungen absolut isochron bleiben.

Im Anschluss an diese Abhandlung führt Rayleigh[1]) weitere Gründe an, welche das Licht einer Linie unhomogen machen, also die Linie verbreitern müssen. Er nennt: 1. Die Energieabgabe, d. h. die Abnahme der Amplitüde. 2. Die Störung bei Zusammenstössen, die sich in einer plötzlichen Aenderung der Phase zeigen kann. Er weist nach, dass dadurch zu der Hauptschwingung noch Obertöne hinzukommen, und dass unter bestimmten Umständen sogar die Grundschwingung zerstört werden kann. 3. Die Bewegung der Moleceln im Visionsradius. 4. Die Rotation der Moleceln; in Betreff dieses Einflusses verweise ich auf das Original, da Rayleigh meint, seine Schlüsse würden durch die Beobachtungen von Michelson nicht bestätigt.[2])

Die Vorstellung, dass Schwingungen von veränderlicher Amplitüde nicht homogenes Licht erzeugen, ist wohl zuerst von Helmholtz[3]) ausgesprochen, wobei er allerdings nicht die Veränderlichkeit durch Strahlung, sondern die durch Reibung ins Auge fasst. Bei Aufstellung der Theorie der Absorption und Dispersion nach der Sellmeyerschen Hypothese über eine Reibung zwischen Aether und Moleceln sagt er, grosse Werthe des Reibungscoefficienten entsprechen breiten Bändern.

Mit der Rayleighschen Erklärung ist eine solche von Mach[4]) nahe verwandt. Er äussert sich folgendermaassen: „Der einfachste Ausweg bleibt

---

1) Lord Rayleigh, On the interference bands of approximately homogeneous light. Phil. Mag. (5) **34.** p. 407—411 (1892).

2) Auch Stoney vertritt die Annahme, dass die Abnahme der Amplitüde durch Austausch der Energie zwischen Moleceln und Aether die Verbreiterung hervorbringe (Rep. Brit. Ass. 1894, p. 610—612). Ich komme darauf an anderer Stelle zurück.

3) H. Helmholtz, Zur Theorie der anomalen Dispersion. Berl. Ber. 1874. p. 667—680; auch Pogg. Ann. **154.** p. 582—596 (1875).

4) E. Mach und W. Rosický, Ueber eine neue Form der Fresnel-Arago'schen Interferenzversuche mit polarisirtem Licht. Wien. Ber. **72**, II. p. 197—212 (1875).

noch immer anzunehmen, dass absolut homogenes Licht in der Natur nicht vorkommt. In der That bedenken wir die ungemein kleine Schwingungsdauer des Lichtes, so werden die Vorgänge des Leuchtprocesses gegen die Lichtschwingungen sehr langsam sein. Die einzelnen glühenden Theilchen werden sehr langsam in den Process eintreten, ihren Antheil zur Geltung bringen, und ebenso allmählich wieder austreten. Hiermit allein sind schon allmähliche Wechsel der Lichtintensität gesetzt, welche sich nach Art der Variationstöne und Schwebungen als eine Störung der Homogenität darstellen lassen. Es ist vielleicht möglich, nach diesem Principe die Verbreiterung der Spectrallinien durch eine Beschleunigung der Intensitätsschwankungen des Leuchtprocesses zu erklären."

226. Die Reibungstheorie ist dann besonders von Lommel aufgenommen worden. Lommel[1]) nimmt an, wenn die Atome schwingen, werden sie nach ihrer Gleichgewichtslage gezogen mit einer Kraft, die sich nach steigenden Potenzen der Verschiebung entwickeln lässt, und erfahren einen Widerstand, der proportional ihrer Geschwindigkeit ist. Indem er die entsprechende Differentialgleichung integrirt, findet er, dass die Eigenschwingung des gedämpften Atoms durch den Ausdruck gegeben ist:

$$N e^{-kt} \sin(rt + \psi).$$

Hier bedeutet k die Dämpfungsconstante, $r = \frac{2\pi}{\tau}$, wo τ die Periode der gedämpften Schwingung ist. Ferner gilt, wenn T die Periode der ungedämpften Schwingung ist, und $p = \frac{2\pi}{T}$ gesetzt wird:

$$r^2 = p^2 - k^2.$$

Das heisst also, durch die Dämpfung wird die Linie nach dem rothen Theile des Spectrums hin verschoben. Lommel zerlegt nun nach dem Fourierschen Satze die gedämpfte Schwingung in ein Continuum von ungedämpften Schwingungen mit allen Schwingungszahlen zwischen $-\infty$ und $+\infty$. Er sagt: „Das von einem Körperatom, welches unter dem Einfluss eines Widerstandes schwingt, ausgestrahlte Licht ist demnach nicht homogen, sondern wird durch das Prisma in ein continuirliches Spectrum ausgebreitet, welches sich von der der Hauptschwingungszahl r entsprechenden Stelle aus nach beiden Seiten hin um so weiter ausdehnt, je grösser der Widerstandscoefficient k ist."

Im vollkommenen Gaszustand soll $k = 0$ sein, d. h. die Spectrallinien sind ganz scharf; bei vergrösserter Dichte oder Druck nimmt k zu, die Linien verbreitern sich und verschieben sich nach grösseren Wellenlängen; wächst die Dichte noch mehr, so dehnt sich das Spectrum nach beiden Seiten hin immer weiter aus und wird zu einem continuirlichen.

Diese Schlüsse Lommels werden durch die Erfahrung, wie oben besprochen, nicht bestätigt; weder tritt immer eine Verbreiterung auf, noch viel

1) E. Lommel, Theorie der Absorption und Fluorescenz. Wiedem. Ann. 3. p. 251—283 (1878).

weniger ist damit eine Verschiebung verbunden; wo eine Verbreiterung eintritt, ist sie nicht immer nach der Seite der längeren Wellen gerichtet, endlich entsteht nicht immer auf diesem Wege ein continuirliches Spectrum. Noch verkehrter ist es, wenn Lommel sagt: „Wir erkennen, dass das Linienspectrum eines Gases, indem sich dieses von dem Zustande der Vollkommenheit entfernt, durch Verbreiterung und Abwärtsschiebung der Linien in ein Bandenspectrum, und endlich durch Zusammenfliessen der immer breiter werdenden Banden in ein continuirliches Spectrum übergeht.“

Hier wird plötzlich, um scheinbar alle Spectralerscheinungen zu umfassen, gänzlich unmotivirt auch das Bandenspectrum hineingebracht, dessen Entstehung doch mit dem Druck und der Verbreiterung gar nichts zu thun hat.

227. Gegen die Theorie von Lommel sind mehrfach Einwendungen gemacht; Wüllner[1]) bestreitet die Berechtigung, eine gedämpfte Schwingung nach dem Fourierschen Satze zu zerlegen, und denselben Einwand macht später Fürst Galitzin[2]); letzterer meint auch, wenn durch Zuführung neuer Energie die Lichtquelle gleich hell bleibe, wenn thermisches Gleichgewicht vorhanden sei, könne die Lommelsche Betrachtung nicht gelten.[3])

Jaumann[4]) stellt später eine der Lommelschen Theorie fast identische auf, zerlegt aber die gedämpfte Schwingung nicht wie jener in Sinusschwingungen von $-\infty$ bis $+\infty$, sondern in solche von 0 bis $+\infty$, da negative Schwingungszahlen keinen Sinn haben. Dadurch ergiebt sich der Unterschied, dass das Emissionsmaximum nicht der Periode der gedämpften Schwingung entspricht, wie bei Lommel, sondern zwischen ihr und der der ungedämpften Schwingung liegt, die Verschiebung der Linien also wesentlich geringer wird. Jaumann erklärt auf ähnliche Art auch die Entstehung der Banden (siehe darüber Kap. VIII). Schon früher (§ 149) ist die Theorie

1) A. Wüllner, Lehrbuch der Experimentalphysik. 4. Aufl. Bd. 2. p. 330—334 (1883). Eine Antwort darauf siehe: E. Lommel, Zur Theorie der Fluorescenz. Wiedem. Ann. **25**. p. 643—655 (1885). Siehe auch E. Ketteler, Wiedem. Ann. **15**. p. 619—621 (1882).

2) B. Galitzin, Zur Theorie der Verbreiterung der Spectrallinien. Bull. St. Pétersb. (5) **2**. Nr. 5, p. 397—415 (1895), auch Wiedem. Ann. **56**. p. 78—99 (1895). Siehe dazu die Besprechung dieser Abhandlung durch H. Crew, Astrophys. J. **2**. p. 324—327 (1895).

3) Die Frage, ob für eine gedämpfte Schwingung die Zerlegung nach dem Fourierschen Theorem nicht nur mathematische, sondern auch physikalische Bedeutung habe, ist mehrfach erörtert worden. Es wird dabei stets darauf hingewiesen, dass man bei einer abklingenden Stimmgabel denselben Ton bis zum Schlusse hört, sich nur die Intensität, nicht die Tonhöhe oder Klangfarbe ändert. Ich muss gestehen, dass auch ich über Bedenken in dieser Beziehung nicht fortkomme, trotzdem erste Autoritäten, wie Lord Rayleigh, die physikalische Gültigkeit als selbstverständlich betrachten. Ganz kürzlich ist die Frage wieder in der Pariser Academie behandelt worden. Siehe C. R. **130**. p. 79—82, 130—132, 238—241, 241—244, 401—403, 560—562 (1900).

4) G. Jaumann, Zur Kenntniss des Ablaufs der Lichtemission. Wiedem. Ann. **53**. p. 832—840 (1894), Wiedem. Ann. **54**. p. 178—180 (1895). Siehe dazu E. Lommel, Verbreiterung der Spectrallinien, continuirliches Spectrum, Dämpfungsconstante. Wiedem. Ann. **56**. p. 741—745 (1895). Lommel sagt hier, negative Schwingungszahlen bedeuteten nur Phasenänderung.

von Galitzin erwähnt, welcher die Atome als Hertzsche Resonatoren betrachtet, und die Einwirkung berechnet, welche die Schwingungsdauer eines Resonators durch die Annäherung eines zweiten erfährt. Es ergiebt sich dabei eine Verbreiterung der Linien nach Roth hin.

228. Es ist schliesslich noch eine Deutung der verbreiterten Linien zu erwähnen, die nicht nur werthlos, sondern vollkommen falsch ist, aber von Scheiner wiederholt sehr bestimmt ausgesprochen wird. So sagt er [1]) bei Besprechung der in Sonnenflecken verbreiterten Linien, dieselben gehörten hauptsächlich dem Eisen an. „Diese Erscheinung allein durch Druck- oder Dichtigkeitsänderungen zu erklären, dürfte wohl nicht zulässig sein; es ist vielmehr wahrscheinlich, dass in Folge niedrigerer Temperatur die Metalle, hier vorwiegend das Eisen, Verbindungen mit den Metalloiden eingehen. So sollen z. B. die Sauerstoffverbindungen der Metalle sich durch derartige einseitige Verbreiterungen im Spectrum documentiren." — Und an einer anderen Stelle [2]) heisst es gar: „Genauere Untersuchungen über das Entstehen einseitiger Verbreiterungen liegen nicht vor; es ist nur bekannt, dass sie bei chemischen Verbindungen der Metalle, besonders bei den Oxyden, entstehen." Während also Scheiner die umfangreiche Litteratur über Verbreiterung gar nicht zu kennen scheint, behauptet er eine Thatsache sei bekannt, für welche ich nicht ein einziges Beispiel anzuführen weiss. Es ist im Gegentheil die Unmöglichkeit dieser Erklärung leicht ersichtlich, denn Verbindungen geben ja absolut andere Spectra, nicht Linienspectra, sondern Bandenspectra. Sobald also eine Verbindung eintritt, kann sich die Linie des Metalles nicht verbreitern, sondern sie muss im Gegentheil verschwinden. — Ich habe gesucht zu finden, woher Scheiner wohl zu der „bekannten" Thatsache gekommen sein mag, und vermuthe, dass ihr eine Bemerkung von Secchi [3]) zu Grunde liegt. Er sieht im Bogen die Magnesiumlinien b verbreitert, und bemerkt, dass gleichzeitig die Banden auftreten, welche dem Oxyd zugeschrieben werden. Daran knüpft er die ganz unlogische Bemerkung, vielleicht hänge die Verbreiterung in Sonnenflecken von einem Auftreten von Oxyden ab. Das ist eine der vorschnell hingeworfenen Bemerkungen, an denen die sonst ja sehr verdienstlichen Untersuchungen Secchis leider nicht arm sind.

ZWEITER ABSCHNITT.

Aenderung der Wellenlänge durch Druck.

229. Die bisher besprochenen Beobachtungen haben es wahrscheinlich gemacht, dass der Druck an und für sich nicht auf die Verbreiterung wirkt, sondern nur der Partialdruck, oder die Dichte des betreffenden Dampfes, ohne dass doch diese Wirkung eigentlich aufgeklärt wäre. Namentlich ist keine

1) J. Scheiner, Die Spectralanalyse der Gestirne. Leipzig bei Engelmann 1890. Siehe p. 190.

2) J. Scheiner, ibid. p. 315.

3) A. Secchi, Sulle righe di assorbimento del sodio e di altri metalli. Mem. Soc. Spett. It. **2**. p. 67—69 (1873).

der Theorien im Stande, das ungemein verschiedene Verhalten verschiedener Linien und die einseitige Verbreiterung nach der Seite der kürzeren Wellenlängen zu erklären. Um so erfreulicher ist es, dass eine andere Wirkung des Druckes auf die Spectra experimentell ganz sicher gestellt ist, die Verschiebung der Linien, die Aenderung ihrer Wellenlängen.

Bei der Ausarbeitung der Tabellen der Wellenlängen der Fraunhoferschen Linien, welche Rowland veröffentlicht hat, bemerkte Jewell[1]), dass die Sonnenlinien nicht immer mit der Lage der entsprechenden Linien des Bogenspectrums übereinstimmten, sondern dass die Sonnenlinien vielfach grössere Wellenlänge hatten. Dabei zeigte sich aber die Verschiebung für verschiedene Elemente verschieden gross. Da die Erscheinung sich aus diesem Grunde nicht durch Bewegung der Gase in der Sonnenatmosphäre nach dem Dopplerschen Princip erklären liess, so blieb nur die Annahme übrig, dass unter verschiedenen Bedingungen der Entstehung die Wellenlänge einer Linie wirklich verschieden sein kann. Es war hauptsächlich wieder ein Einfluss von Dichte oder Druck und von Temperatur ins Auge zu fassen. Der letztere wurde aber ausgeschlossen durch verschiedene Thatsachen, z. B. dadurch, dass die Umkehrung einer Linie im Bogen immer an derselben Stelle liegt, wo die feine Emissionslinie liegt, während doch die Umkehrung durch die kühlsten Dämpfe erzeugt wird. Jewell fand dann, dass vielfach, wenn man dichteren Dampf eines Metalls im Bogen erzeugt, die Linien sich verbreitern und verschieben, aber es blieb unentschieden, ob dies eine Folge der Dichte oder des Druckes sei. Jewell scheint der Ansicht zuzuneigen, dass auch die Dichte des Dampfes, der Partialdruck von Einfluss auf die Wellenlänge sei. Ich habe schon (§ 208) angeführt, dass das meiner Erfahrung durchaus widerspricht.

Auch die nachfolgenden sehr ausführlichen Untersuchungen von Humphreys und Mohler zeigen unzweideutig, dass es sich nur um eine Wirkung des Druckes handelt. Der Bogen wurde entzündet in einem schmiedeeisernen Kasten, in welchem ein Druck bis zu 15 Atmosphären durch Einpumpen von Luft hervorgebracht werden konnte. Das Licht trat durch ein Quarzfenster aus und wurde durch ein Rowlandsches Gitter grösster Art in der zweiten Ordnung analysirt. Die Spannung des Stromes betrug 110 Volt, während die Stromstärke bis zu 50 Amp. gesteigert werden konnte.

Die ersten Versuche[2]), welche mit Cd angestellt wurden, ergaben, dass weder die Temperatur noch die Dichte des Dampfes von Einfluss seien; wenn die Stromstärke geändert wurde, so zeigte sich keine Verschiebung der umgekehrten Linie trotz gleichzeitiger stark veränderter Verbreiterung; an beiden Polen des Bogens lag die Linie an derselben Stelle. Ebenso traten nur ver-

1) L. E. Jewell, The coincidence of solar and metallic lines. A study of the appearance of lines in the spectra of the electric arc and the sun. Astrophys. J. 3. p. 89—113 (1896).

2) W. J. Humphreys and J. F. Mohler, Effect of pressure on the wave-lengths of lines in the arc spectra of certain elements. Astrophys. J. 3. p. 114—137 (1896).

schieden starke Verbreiterungen, keine Verschiebungen auf, wenn verschiedene Mengen von Metall verdampft wurden, der Partialdruck oder die Dichte des Dampfes also wesentlich geändert wurde. Dagegen zeigten sich sofort Verschiebungen, wenn man den Druck der Luft, in welcher der Bogen brannte, veränderte. Meist trat dabei auch eine Verbreiterung auf, aber nicht immer, und bei Platin und Osmium wurden die Linien sogar schärfer unter Druck. Die Kohlebanden wurden stärker, zeigten aber nie eine Spur von Verschiebung.

Die Verschiebung erwies sich in allen Fällen als proportional dem Ueberdruck über eine Atmosphäre. Sie war bei verschiedenen Elementen verschieden gross, aber im Allgemeinen für die Linien eines und desselben Elementes proportional der Wellenlänge. Das zeigte sich besonders deutlich in Fällen, wo Linien der ersten und zweiten Ordnung gemischt erschienen; da war ihre Verschiebung absolut genommen identisch; da die Linien der ersten Ordnung die doppelte Wellenlänge, aber die halbe Dispersion haben, wie die zweiter Ordnung, so liegt darin ein guter Beweis der Proportionalität. Um bequem vergleichbare Zahlen zu erhalten, reduciren daher die Verfasser alle Verschiebungen auf die Wellenlänge 4000, indem sie die für eine Linie λ gemessene Verschiebung mit $\frac{4000}{\lambda}$ multipliciren.

Um einen Begriff von der erreichten Genauigkeit zu geben, seien einige Zahlen mitgetheilt: für verschiedene Eisenlinien zwischen 4000 und 4400 ergaben sich bei 10 Atm. Druck folgende reducirte Verschiebungen in Tausendstel A. E.: 23, 18, 26, 25, 18, 18, 26, 25, 26, 24. Das Mittel ist 23. Für verschiedene Drucke fand sich als Mittelwerth aus den gemessenen Linien:

Druck	$4^3/_4$	6	7	$9^3/_4$	10	$10^1/_2$	11	$11^1/_4$	$11^1/_2$	$12^1/_4$	$12^1/_2$	$12^3/_4$	13	14	$14^1/_2$
Versch.	8	11	14	17	23	26	29	25	23	27	29	28	35	32	32

230. Die Verfasser suchen nun nach Beziehungen zwischen der Verschiebung für verschiedene Metalle und anderen Constanten derselben. Sie finden, dass wenn man für die Elemente das Product aus dem linearen Ausdehnungscoefficienten und der dritten Wurzel aus dem Atomvolumen nimmt, sich Zahlen ergeben, welche den Verschiebungen proportional sind. Da Pictet gefunden hat, dass das Product aus dem Ausdehnungscoefficienten, der Cubikwurzel aus dem Atomvolumen und dem Schmelzpunkt T in absoluter Temperatur eine Constante für alle Metalle ausser für Bi sei, so kann man auch sagen, dass die Verschiebungen umgekehrt proportional zur Schmelztemperatur seien. In der folgenden Tabelle enthält die erste Colonne die Namen der Elemente, die zweite die beobachtete Verschiebung der Wellenlänge 4000 bei 12 Atmosphären, die dritte das Product aus dem Ausdehnungscoefficient und der Cubikwurzel aus dem Atomvolum, die vierte endlich entsprechend Pictet den Werth $\frac{48600}{T}$, wobei 48600 so gewählt ist, dass für Fe die Werthe übereinstimmen.

Elemente	Versch.	$a\sqrt[3]{v}$	$\frac{48600}{T}$
Fe	25	23.3	23.3
Ni	28	24	26.5
Co	24	23.6	24
Mn	23	—	22.9
Cr	26	—	—
Bi	49	44.7	90.3
Pb	60	76.9	80.3
Sn	55	58.4	96.6
Tl	61	78	86.3
In	88	103.5	108.3
Al	55	50.6	43.3
Pt	20	18.5	23.7
Os	17	13.4	17.5
Rh	30	17.4	21.4
Pd	33	24.7	27.4
Y	15	—	—
B	49	—	—
Ag	38	42.2	39.5
Cu	33	23.5	30.5
Ca	27	—	—
	54	—	—
Zn	57	61.2	71.9
Cd	80	75.6	82

Man wird nach diesen Zahlen zugestehen, dass die gefundenen Beziehungen zwar nichts weniger als genau sind, aber immerhin einigermaassen erfüllt scheinen. Für Ca sind zwei Werthe gegeben; es zeigt sich nämlich, dass die Linien H und K sich anders verhalten, als alle übrigen, z. B. g = 4226. Eine theoretische Begründung der Beziehungen giebt es aber nicht; die Autoren bemerken zwar, dass die Cubikwurzel aus dem Atomvolumen eine der linearen Dimension des Atoms ungefähr proportionale Grösse sei, und dass der Länge eines Körpers die Wellenlänge der von ihm ausgesandten Schwingungen proportional sei. Dem wird man unter genügender Einschränkung zustimmen können. Wenn sie aber weiter sagen: der Ausdehnungscoefficient einer Substanz ist bis zu einem gewissen Maasse ein umgekehrtes Maass für den Widerstand des Atoms gegen äussere Kräfte, so hat das doch gar keine Berechtigung.

Der Umstand, dass bei Ca zwei verschiedene Grössen der Verschiebung vorkommen, die sich wie 1 zu 2 verhalten, würde danach bedeuten, dass zwei verschiedene Atome da sind, deren Dimensionen sich wie 1 zu 2 verhalten: das ursprüngliche Atom, welches 4226 erzeugt, ist in 8 Theile zerfallen, wenn es H und K giebt.

Humphreys und Mohler finden weiter, dass innerhalb verwandter Elemente, wie sie in einer Colonne des natürlichen Systems stehen, eine Berechnung der Verschiebung möglich ist nach dem Gesetz, dass sich dieselben für zwei Elemente verhalten, wie die Cubikwurzeln aus den Atomvolumen

Bei einigen Elementen passt diese Regel indessen nicht, nämlich bei Ca (für H und K), bei Ti, Y, Os, Pt. Nimmt man aber an, dass bei ihnen allen eine Spaltung des Atoms in acht gleiche Theile stattgefunden hat, so passen auch sie mit Ausnahme des Y, für welches eine nochmalige Zerfällung in acht Theile anzunehmen wäre. Die Verfasser sagen mit Recht, dass diese Erscheinungen auf eine Dissociation der Elemente hin deuten.

231. In einer weiteren Abhandlung untersucht Mohler[1]) die Verschiebung, welche eintritt, wenn man vom Atmosphärendruck aus zu kleineren Drucken übergeht. Dabei zeigte sich, dass sich nun die Linien nach kürzeren Wellen hin verschieben und zwar für eine Atmosphäre um etwa ebenso viel, als sie sich für Ueberdruck nach längeren Wellen verschieben. So ergab sich für Cd bei etwa 2 cm Druck eine Verschiebung von etwa 0,010 bis 0,014 A. E., während früher für Ueberdruck gefunden war 0,010 pro Atmosphäre. Ein Vacuumrohr mit Cd, in welchem ein Druck von etwa 2 mm vorhanden war, ergab die Linien an derselben Stelle, wie im Bogen bei 2 cm Druck. Diese Verschiebung wurde von Linien gezeigt, welche zur zweiten Nebenserie gehören, während die Linie 3403, die zur ersten Nebenserie gehört, und andere eine Verschiebung von nur 0,004 ergaben. Aehnliches zeigte sich im Magnesiumspectrum. — Die Quecksilberlinien waren meist so unscharf, dass sie sich zur Messung der sehr kleinen Veränderungen unbrauchbar erwiesen, aber eine bei 3665 liegende Gruppe von drei Linien, die zur ersten Nebenserie gehört, war brauchbar und zeigte, dass auch hier die Verschiebung proportional dem Druck ist. In Geisslerröhren dagegen erwies sich die Verschiebung derselben Linien nicht nur von der im Bogen verschieden, sondern auch von Fall zu Fall, so dass man noch nicht sagen kann, im Vacuum des Geisslerrohrs und im Bogen im Vacuum sei die Lage der Linien identisch. Es werden noch Fe, In, Zn, Mg, Tl untersucht, ohne Neues zu zeigen.

232. Humphreys[2]) verfolgt den Einfluss grösseren Druckes bei einer weiteren Anzahl von Elementen, so dass jetzt im Ganzen 46 Elemente untersucht sind. Es werden die früher gefundenen Gesetze im Ganzen bestätigt, nur findet sich, dass die Regel: die Verschiebungen zweier verwandter Elemente verhalten sich wie die Cubikwurzeln aus den Atomvolumen, zu beschränken ist auf die einzelnen Gruppen verwandter Elemente. Dabei zeigt sich die Nothwendigkeit, anzunehmen, Y, Tl, Wo, Os, Pt seien in acht Theile zerfallen. Das Resultat, dass die Linien desselben Elementes sich verschieden verhalten, welches für Ca gefunden war, ergiebt sich auch für Sr und Ba. Es wird endlich noch einmal untersucht, ob die Dichte des Metalldampfes etwas mit der Aenderung der Wellenlängen zu thun hat; aber das ist nicht

1) J. F. Mohler, The effect of pressure on wave-lengths. Astrophys. J. **4**. p. 175—181 (1896).

2) W. J. Humphreys. A further study of the effect of pressure on the wave-lengths of lines in the arc spectra of certain elements. Astrophys. J. **4**. p. 249—262 (1896). Siehe auch Rep. Brit. Ass. 1897, p. 556—557; Johns Hopkins Univ. Circ. **16**. p. 43—44 (1897).

der Fall: wenn die Ti-Linien von der Unreinheit der Kohlen als Spuren auftraten, so lagen sie genau an derselben Stelle, bei gleichem Luftdruck, wie wenn möglichst grosse Mengen von Ti in den Bogen gebracht waren.

Den ausführlichsten Bericht über alle Untersuchungen bei hohem Druck giebt endlich Humphreys[1]) in einer letzten Abhandlung. Hier wird noch genauer gezeigt, dass bei den Linien der meisten Elemente Gruppen zu unterscheiden sind, welche verschieden starke Verschiebung erleiden. Meist gehören Linien zusammen, welche ähnliches Aussehen zeigen; so besitzt Cu neben recht scharfen Linien eine ganze Anzahl anderer, die unscharfe Ränder haben; bei ersteren beträgt die Verschiebung für 7 Atm. entweder 14 oder 35, bei letzteren 64 Tausendstel A. E. Daneben hat Cu Serien; die Linien der ersten Nebenserie verschieben sich um etwa 20, die der zweiten um etwa 45 Tausendstel einer A. E. — Ueberhaupt tritt deutlich hervor, dass die zu einer Serie gehörenden Linien sich gleich verhalten, aber verschieden von denen anderer Serien desselben Elementes. Ungefähr verhalten sich die Verschiebungen der Linien der Hauptserie zu denen der ersten und zweiten Nebenserie wie 1 : 2 : 4.[2]) — Es liegt hierin offenbar die Möglichkeit einer sehr wichtigen Methode, um zusammengehörende Linien in solchen Fällen heraus zu finden, wo Serien noch nicht bekannt sind, oder wo sie nicht vorhanden sind, weil die Linien nach anderen noch unbekannten Gesetzen gelagert sind.

Es zeigt sich ferner, dass noch bei einem zweiten Bandenspectrum, dem der Thonerde, keine oder eine unmessbar kleine Verschiebung eintritt, so dass es wahrscheinlich wird, dass die Linien von Banden überhaupt nicht durch Druck beeinflusst werden. Die früher gefundenen Gesetze über die Grösse der Verschiebung und ihren Zusammenhang mit dem Ausdehnungscoefficienten, dem Atomvolumen und dem Schmelzpunkt bestätigen sich auch jetzt, wo Messungen an 53 Elementen vorliegen.

Humphreys sucht schliesslich die Erscheinung zu erklären oder wenigstens plausibel zu machen. Er sagt, die Wellenlängen, welche irgend ein Körper emittire, seien unter allen Umständen seiner Dimension proportional und änderten sich mit ihr. Wenn nun die Moleceln in Folge ihrer Wärmebewegung zusammenstossen, so werde dabei die innere Energie der Moleceln vermehrt, was zu einer Ausdehnung und damit zu einer Vergrösserung der Wellenlängen führe. Da vermehrter Druck die Zahl der Zusammenstösse steigert, so sei es erklärlich, dass er die Wellenlängen nach Roth verschiebt, ebenso sei es erklärlich, dass die Verschiebung desto grösser, je grösser der Ausdehnungscoefficient und je grösser das Atomvolumen, d. h. die Dimension des Atoms sei. Dieser Schluss scheint mir recht bedenklich; wenn man auch

---

1) W. J. Humphreys, Changes in the wave-frequencies of the lines of emission spectra of elements, their dependence upon the elements themselves and upon the physical conditions, under which they are produced. Astrophys. J. **6**. p. 169—232 (1897).

2) Siehe dazu: J. S. Ames and W. J. Humphreys, Note on the effect of pressure upon the series in the spectrum of an element. Johns Hopkins Univ. Circ. **16**. p. 41—42 (1897); Phil. Mag. (5) **44**. p. 119—121 (1897).

zugeben mag, dass durch die Stösse die Moleceln an innerer Energie zunehmen und sich ausdehnen, so ist das doch nicht auf die Atome zu übertragen, die zweifellos die Emission bedingen. Dass ferner nach dieser Theorie in erster Linie eine Temperatursteigerung die Verschiebung hervorbringen müsste, hebt Humphreys selbst als Widerspruch gegen seine Annahmen hervor.

233. Eine eingehende Untersuchung über das Verhalten einer einzelnen Cadmiumlinie, λ 4800, führte in neuester Zeit Huff[1]) durch. Er will prüfen, 1) ob die Verschiebung genau proportional dem Ueberdruck über eine Atmosphäre ist, und 2) ob die Dichte des Cd-Dampfes Einfluss hat. Er verfährt so, dass er entweder nur Cd im Kohlebogen verdampfen lässt und dabei den Luftdruck ändert, oder dass er Legirungen von Cd mit Zn und Pb, die verschiedene Procente Cd enthielten, unter Druck verdampfen lässt.

In Bezug auf die erste Frage findet er, dass bei reinem Cd bis zu etwa 8 Atmosphären die Verschiebung proportional dem Drucke sei, dann aber etwas schneller wachse. Ob dieser Schluss aber sicher ist, scheint mir aus den Versuchen nicht hervorzugehen; dazu hätten die Drucke weiter gesteigert werden müssen, als bis zu nur 10.5 Atmosphären. Bei der Grösse der Beobachtungsfehler kommt man mit der Annahme linearen Zusammenhanges ebenso gut aus.

Die Versuche mit Legirungen aber ergaben das merkwürdige Resultat, dass die Verschiebungen ganz unregelmässig werden. Die Beobachtungen sind leider nicht mit genügender Ausführlichkeit mitgetheilt; man kann nicht ersehen, ob die Grösse der Verschiebung in einer Beziehung zum Procentgehalt an Cd steht. Nur in diesem Falle dürfte man den Schluss ziehen, dass die Grösse der Verschiebung ausser vom Drucke auch von der Dichte des Dampfes abhänge. Sonst aber müsste man in der Erscheinung eine Beeinflussung der Schwingungszahl der Cd-Atome durch die Pb- oder Zn-Atome annehmen. Dass eine solche gegenseitige Beeinflussung von Substanzen nach meiner Meinung bisher nicht bewiesen ist, habe ich ausführlich erörtert (§ 176). Diese Annahme scheint mir daher auch hier bedenklich; auch wenn Cd allein in Kohle verdampft, ist es ja nicht rein. Man müsste also schon annehmen, dass Kohledampf und die vielen fremden Substanzen, die in den Kohlestäben stecken, alle keinen merkbaren Einfluss ausüben, sondern nur Pb und Zn. Da Huf selbst hervorhebt, dass der Bogen mit den Legirungen sehr schlecht brannte und andere Schwierigkeiten auftraten, möchte ich daher vorläufig die Messungen als zweifelhaft betrachten, und glauben, dass weder ein Einfluss der Dichte noch fremder Dämpfe bewiesen ist.

234. Es sind noch einige andere Erklärungsversuche ausser der von Humphreys für die Verschiebung zu erwähnen. Gleich nach dem Bekanntwerden der Erscheinung sprach Schuster[2]) die Vermuthung aus, dass es

1) W. B. Huff, The shift of the cadmium line of wave-length 4800 due to pressure. Astrophys. J. **14**. p. 41—48 (1901).

2) A. Schuster, Note on the results of Messrs. Jewell, Humphreys and Mohler. Astrophys. J. **3**. p. 292 (1896).

sich um einen Einfluss der Dichte, nicht des Druckes handle; dann müsse die Verschiebung kleiner werden, wenn man etwa ein Amalgam statt des reinen Metalls in den Bogen einführt. Diese Vermuthung wird indessen durch die Versuche nicht bestätigt. Dann meint Fitzgerald[1]), wenn ein Körper die Quelle electromagnetischer Strahlung sei, so hänge die Schwingungszahl von der Dielectricitätsconstante des umgebenden Mediums ab. Wenn man den Druck des umgebenden Gases ändert, so ändert sich damit jene Constante, und das könne die Verschiebung erklären. Humphreys sagt dazu[2]), der Einfluss könne nur unvergleichlich klein gegen den beobachteten sein, ohne anzugeben, wie er eine etwaige Rechnung durchgeführt hat.

Man hat auch eine Beobachtung von Kundt herangezogen. Kundt[3]) fand, dass die Absorptionsstreifen von Farbstoffen in verschiedenen Lösungsmitteln an verschiedenen Stellen liegen, und zwar im Allgemeinen bei desto grösserer Wellenlänge, je grösser die Dispersion des Lösungsmittels ist. Kundt sagt dabei: „Für Gase, welche Absorptionsstreifen zeigen, wird in der That die obige Regel wohl ohne Ausnahme sein, da bei ihnen das specifische Brechungsvermögen eines Gemisches sich genau aus dem der Bestandtheile berechnen lässt. Wäre das der Fall, so würde man, scheint mir, daraus folgern müssen, dass auch die hellen Linien, welche ein glühendes Gas aussendet, in engen Grenzen verschoben werden können, durch die Beimischung eines anderen nicht leuchtenden oder ein continuirliches Spectrum gebenden Dampfes.“ — Dieser Schluss ist experimentell jedenfalls nicht bestätigt worden.

Auch Wilsing[4]) will die Verschiebung aufklären. Die Lommelsche Theorie ergiebt Verschiebungen nach Roth als Folge der Dämpfung, und dass letztere vergrössert werde durch Druck, ist durchaus einleuchtend. Aber sie ergiebt gleichzeitig, dass die Linien sich verbreitern müssen und zwar stärker, als sie sich verschieben, und das widerspricht allen Beobachtungen der amerikanischen Forscher. Die Theorie von Lommel und ebenso die von Jaumann gehen von der Annahme aus, dass die Dämpfung nur die Amplitüde der Schwingungen verkleinere, was dann identisch mit der Verwandlung einer Sinusschwingung in ein Stück eines continuirlichen Spectrums ist. Allein Bessel hat gefunden, dass die Wirkung der Luft auf die Schwingungen eines Pendels nicht nur in einer Abnahme der Amplitüde besteht, sondern auch in einer Zunahme der Schwingungszeit, als ob das Trägheitsmoment des Pendels vergrössert wäre. Wenn man diese zweite Wirkung auch hier annimmt, und in die Lommelschen Gleichungen einführt, so ergiebt sich, dass die Linien

1) G. F. Fitzgerald, Note on a cause for the shift of spectral lines. Astrophys. J. 5. p. 210—211 (1897).

2) W. J. Humphreys, Astrophys. J. 6. p. 184 (1897).

3) A. Kundt, Ueber einige Beziehungen zwischen der Dispersion und Absorption des Lichtes. Pogg. Ann. Jubelbd. p. 615—634 (1874).

4) J. Wilsing, Theoretical considerations respecting the dependence of wave-lengths on pressure which Messrs. Humphreys and Mohler have observed in the arc-spectra of certain elements. Astrophys. J. 7. p. 317—329 (1898).

sich verschieben können, ohne sich zu verbreitern, wie es die Erfahrung lehrt. Um die Richtigkeit dieser Erklärung zu stützen, müsste man freilich suchen nachzuweisen, dass aus ihr der zahlenmässige Zusammenhang zwischen der Grösse der Verschiebung, dem Atomvolumen, dem Ausdehnungscoefficienten und der Schmelztemperatur folgt, der experimentell gefunden wurde. — Auch Godfrey[1]) leitet aus akustischen Analogien das Resultat ab, dass bei einer gedämpften Schwingung die Verschiebung sich zur Verbreiterung verhalte etwa wie die Wellenlänge zum Moleculardurchmesser.

Dass Exner und Haschek später auch im Funken Verschiebungen beobachtet zu haben glauben und sie als eine Folge der im Funken plötzlich verdampfenden Metalle und des dadurch hervorgerufenen Druckes erklären, ist schon an anderer Stelle[2]) ausführlich besprochen, ebenso die Beobachtungen von Schumann[3]) über Umgestaltung der Linien in Wasserstoff bei hohem Druck und die analogen Beobachtungen von Wilsing.[4]).

DRITTER ABSCHNITT.

Einfluss der Temperatur.

235. Bei den Verbreiterungserscheinungen haben wir auch den Einfluss der Temperatur in Betracht gezogen, aber gefunden, dass ein solcher nicht deutlich festzustellen sei, wenn auch die Grösse der Verbreiterung durch Steigerung der Dichte in complicirter Weise von der Temperatur abzuhängen schien.[5])

Wir kennen aber einen anderen gut constatirten Einfluss der Temperatur, der darin besteht, dass gesteigerte Temperatur die kürzeren Wellenlängen besonders verstärkt oder auch erst hervorruft. Die in der Bunsenflamme erzeugten Spectren erreichen kaum die Wellenlänge 3000, und jedenfalls sind schon erheblich längere ultraviolette Linien ungemein schwach, so dass man Stunden oder Tage exponiren muss, um sie zu photographiren. Die Knallgasflamme giebt diesen Linien schon eine erheblich grössere Intensität, und etwa in gleicher Weise treten sie in explodirenden Gasen auf. Geht man dann zum electrischen Bogen, so findet man wieder einen bedeutenden Zuwachs an Energie bei den kürzeren Wellen, und die erreichbare Grenze ist hier nicht mehr durch das emittirte Licht, sondern durch unsere Beobachtungsmittel gezogen. Aus diesem Grunde führt uns der Funke wenig weiter, aber die Energie der kür-

1) Ch. Godfrey, Note on Professor Wilsing's article on the effect of pressure on wave-length. Astrophys. J. **8**. p. 114 (1898).

2) Siehe Band I, § 190; Band II, § 217, 218.

3) Siehe Band II, § 217.

4) Siehe Band I, § 230.

5) Es sei hier ein merkwürdiger Versuch von Koch erwähnt, der sich überzeugt, dass ein mit Wasserstoff, Luft oder Sauerstoff gefülltes Geisslerrohr kein anderes Spectrum liefert, wenn man es auf —100° abkühlt: K. R. Koch, Ueber das Spectrum der Gase bei tiefen Temperaturen. Wiedem. Ann. **38**. p. 213—216 (1889). J. Scheiner dehnt den Versuch sogar noch —200° aus. Astrophys. J. **7**. p. 231—238 (1898).

zeren Wellen wächst abermals, was sich zum Theil wohl in erhöhtem Linienreichthum der Funkenspectra äussert, aber auch in einer grösseren relativen Intensität der kürzesten Wellenlängen. Wir wissen allerdings nichts über die Temperatur des Funkens; wenn sie allgemein als sehr viel höher, als die des Bogens angenommen wird, so beruht das, wie ich glaube, sehr wesentlich auf der eben erwähnten Thatsache.

236. Die Verschiebung der Hauptenergie im Spectrum nach kürzeren Wellen mit steigender Temperatur ist so oft hervorgehoben worden, dass es keinen Sinn hat, einzelne Autoritäten für diese Thatsache besonders anzuführen. Auch das Verhalten der continuirlichen Spectra, bei welchen wir ja jetzt wissen, dass die Wellenlänge der maximalen Energie umgekehrt proportional der absoluten Temperatur ist, lässt ein wenigstens qualitativ analoges Verhalten bei discontinuirlichen Spectren verständlicher erscheinen. Auf diese Analogie hat, so viel ich weiss, zuerst Stokes[1]) aufmerksam gemacht, wenn auch die Anwendung, welche er davon macht, recht zweifelhaft ist. In einem Schreiben an Lockyer spricht er die Möglichkeit aus, dass in einem Linienspectrum mit steigender Temperatur immer kürzere Wellenlängen die hellsten des Spectrums werden könnten.

Wenn man daran denkt, dass kein Körper von irgend einer Wellenlänge mehr emittiren kann, als ein schwarzer Körper, — falls man es mit regulärer Strahlung zu thun hat, — dass er aber in unendlich dicker Schicht von jeder Wellenlänge ebensoviel strahlen muss, wie der schwarze Körper, so kommt man in der That zu dem Resultat, dass wenn man sich die Intensitäten der verschiedenen Linien eines Gasspectrums als Ordinaten aufgetragen denkt und durch ihre Endpunkte eine Curve legt, diese die Emissionscurve des schwarzen Körpers gleicher Temperatur sein müsse.[2]) Da letztere sich mit steigender Temperatur nach kürzeren Wellen verschiebt, müsste daher auch das Maximum in einem Linienspectrum mit steigender Temperatur zu immer kürzeren Wellenlängen übergehen.

Ich glaube indessen nicht, dass eine solche Erscheinung experimentell sicher beobachtet worden ist; zwar ist in der oben erwähnten Messungsreihe von Greenwich[3]) angegeben, dass im Wasserstoff erst H_α stärker war, als H_β, mit Funkenstrecke dagegen H_β stärker wurde, und es finden sich noch ein paar ähnliche Angaben; allein alle leiden an dem grossen Uebelstand, dass sie nicht frei von dem physiologischen Einfluss sind. Es handelt sich nicht um die Sichtbarkeit, sondern um die Energie; es müssten also Messungen mit dem Bolometer gemacht werden, oder die Messungen mit dem Auge wenigstens durch genaue Messungen über die Empfindlichkeit für verschiedene Farben corrigirt werden. Mit Rücksicht darauf, dass das

1) Siehe J. N. Lockyer, Preliminary note on the compound nature of the line-spectra of elementary bodies. Proc. Roy. Soc. **24**. p. 352—354 (1876).

2) Siehe § 43.

3) Vergl. diesen Band § 221.

bisher nicht geschehen ist, finde ich keine einzige Angabe, die bewiese, dass der theoretische Schluss richtig ist.

Auch der schöne Vergleich, den Campbell[1]) zwischen der Linie eines Wasserstoffsrohres und den entsprechenden Linien des Orionnebels ausgeführt hat, geben nicht den gewünschten Beweis. Sie zeigen zwar zweifellos, dass im Nebel die kürzeren Wellenlängen relativ stärker sind, als im Rohr, und lassen es als wahrscheinlich erscheinen, dass wir die gesuchte Wirkung der Temperatur vor uns haben, aber sie beweist nicht, dass das Maximum der Energie zu kürzeren Wellen fortgeschritten ist.

Dabei darf man freilich nicht übersehen, dass ein Nachweis auch ausserordentlich schwierig, wenn nicht unmöglich ist, wenigstens mit dem Auge: um die Verschiebung der maximalen Energie zu sehen, müsste das Maximum im Spectrum des schwarzen Körpers über die betreffenden Wellenlängen fortrücken. Da aber in der Bogenlampe das Maximum erst bei etwa 7000 A. E. liegt, so müsste die Temperatur erheblich höher werden, als die des Bogens. Ferner ist zu bedenken, dass man nur innerhalb einer Serie beobachten dürfte, da man nur bei einer solchen sicher sein kann, mit demselben strahlenden Körper bei verschiedenen Temperaturen zu thun zu haben. In anderen Fällen wird sich die Linie maximaler Energie ganz beliebig verändern können, weil mit geänderter Temperatur der strahlende Körper seine Beschaffenheit fortwährend ändert; während bei niedrigerer Temperatur zusammengesetztere Atomcomplexe die Hauptmenge des Lichtes geben, verschwinden sie allmählich und immer einfacher gebaute Complexe liefern das Licht.

Eine genauere Untersuchung der Frage, namentlich mit dem Bolometer, an verschiedenen Serien wäre daher äusserst werthvoll. Wenn sich die Verschiebung bestätigen sollte, so würde man damit ein Hülfsmittel gewonnen haben, um die Temperaturen, denen die Emission der leuchtenden Gase entspricht, zu ermitteln, und ebenso Anhaltspunkte für die Temperaturen der Himmelskörper zu erhalten, welche in ihrem Spectrum irgend eine Linienserie, z. B. die des Wasserstoffs, enthalten.

237. Von Porter[2]) ist jene Hypothese von Stokes mathematisch gefasst worden. Wenn wir versuchen eine Emissionsgleichung für ein discontinuirliches Spectrum aufzustellen, so muss die Emissionsfunction zunächst die Eigenschaft haben, für alle Wellenlängen zu verschwinden, die nicht von dem Dampfe emittirt werden. Schreiben wir

$$E = F \frac{\sin^2 (N v)}{\sin^2 v},$$

wo F die Intensität der Linien bedingt, und

$$v = \pi \sqrt{\frac{4 p_0}{p_0 - p}}$$

ist, und wo N irgend eine grosse ganze Zahl bedeutet, p_0 die Schwingungszahl

1) W. W. Campbell, A comparison of the visual hydrogen spectra of the Orion nebula and of a Geissler tube. Astrophys. J. **9**. p. 312—316 (1899).

2) A. W. Porter, The emission-function of a body emitting a line-spectrum. Phil. Mag. (6) **2**. p. 573—574 (1901).

der Grundschwingung der Wasserstoffserie nach der Balmerschen Formel, so würde dieser Ausdruck nach den (z. B. von der Gittertheorie) bekannten Eigenschaften der Function $\frac{\sin^2 (N v)}{\sin^2 v}$ gleich Null sein für alle übrigen Schwingungszahlen, aber $N^2 F$ werden für die Schwingungszahlen p der Wasserstoffserie. Sie würde also die Lage dieser Linien richtig ergeben.

Für andere Elemente, die Serien besitzen, müsste man z. B. auf Grund der Rydbergschen Formel: $p = p_0 - \frac{A}{(m + e)^2}$ setzen:

$$v = \pi \left[\sqrt{\frac{A}{p_0 - p}} - e \right].$$

Um auch die Intensität der Linien zu erhalten, macht nun Porter die Hypothese, dieselbe sei gleich der eines schwarzen Körpers für dieselben Wellenlängen; er setzt also auf Grund der Gleichung von Wien

$$F = C p^5 e^{-\frac{c p}{T}}.$$

Die Formel muss dann sicher richtig sein für eine ∞ dicke Schicht des emittirenden Dampfes, falls das Kirchhoffsche Gesetz gilt; wie weit sie sonst richtig ist, ist unbekannt.

Wenn diese Emissionsgleichung somit hypothetisch ist, auch im Grunde nichts Neues bringt, so ist doch der Gedanke sehr hübsch, die Serienformel mit der Wienschen Gleichung und jener Function $\frac{\sin^2 N v}{\sin^2 v}$ zu verbinden.

238. Wenn wir uns auf den Boden der Theorie der molecularen Dissociation stellen, so sollten wir noch eine andere Wirkung der gesteigerten Temperatur erwarten, eine Vereinfachung der Spectra. Wir nehmen an (§ 183), dass jedes Spectrum in Wahrheit die Summe vieler Spectra sei, welche verschieden gebauten Atomcomplexen angehören. Mit steigender Temperatur werden die zusammengesetzteren Complexe immer mehr zerfallen, und wir können uns eine so hohe Temperatur vorstellen, dass nur noch die einfachsten Theilchen bestehen können. Es würden somit bei jeder Temperatursteigerung eine Reihe von Spectrallinien fortfallen; dafür können neue auftreten, — so lange wir uns noch bei relativ mässigen Temperaturen befinden, — einmal, weil einfachere Complexe entstehen, dann auch, weil viel schwächere, bis dahin unsichtbare Linien stärker werden. Wenn wir aber zu sehr hoher Temperatur kommen, können nur noch Linien verschwinden, das Spectrum müsste sich schliesslich reduciren auf eine (oder einige?) Linienserie, die von dem einfachsten Atom emittirt wird.

Dieser Schluss wird durch die Erfahrung freilich nicht direct bestätigt; wenn wir von Flammen zum Bogen und zum Funken gehen, wird das Spectrum im Allgemeinen immer linienreicher. Aber dabei ist Verschiedenes zu berücksichtigen: vor allem sind die sämmtlichen dabei entstehenden Temperaturen noch als relativ mässige zu betrachten; dann der schon erwähnte Umstand

dass viele Linien in den Flammen zwar vorhanden sind, nur für uns unsichtbar schwach; endlich aber, dass wir die Funkenspectra nicht mit dem Bogenspectrum in Bezug auf Temperatur vergleichen dürfen. Wir wissen gar nicht, wie viele der Funkenlinien auf Rechnung der electrischen Erregung, auf erzwungene Schwingungen zurückzuführen sind.

Es scheint mir auch, dass die beobachteten Gesetzmässigkeiten zu einer gewissen Bestätigung der Annahme führen. Kayser und Runge[1]) heben hervor, dass für die ein- und zweiwerthigen Elemente, welche in den ersten beiden Colonnen des Mendelejeffschen natürlichen Systems stehen, zweifellos ein Zusammenhang zwischen dem Schmelzpunkt und der Zahl der gesetzmässig gelagerten Linien im Vergleich zu allen im Bogen beobachteten vorhanden ist. Die Tabelle lautet:

Element	Schmelzpunkt	%
Ba	1600	0
Au	1200	4
Cu	1050	6
Ag	960	26
Sr	700	20
Ca	700	34
Mg	600	64
Zn	410	80
Cd	320	50
Li	180	100
Na	90	100
Cs	62	100
K	58	100
Rb	38	100
Hg	—40	27

In der ersten Colonne steht der Name der Elemente, geordnet nach der Höhe des Schmelzpunktes, in der zweiten der ungefähre Schmelzpunkt, in der dritten, wie viel Procent aller Linien zu den Serien gehören. Es ergiebt sich daraus aufs deutlichste, dass bei den Elementen mit niedrigem Schmelzpunkt alle oder wenigstens ein grosser Theil der Linien von den Serien aufgenommen wird, bei den Elementen mit hohem Schmelzpunkt aber nicht. Das scheint mir am einfachsten so zu deuten zu sein, dass man annimmt, die Serien gehören zu einem relativ sehr einfachen Atom. Bei Elementen mit niedrigem Schmelzpunkt werden alle Stufen des Zerfalls natürlich bei niedrigeren Temperaturen erreicht, als bei Elementen mit hohem Schmelzpunkt. So kommt es, dass die Spectra der Alcalien so relativ unveränderlich sind, dass, wenn man vom Bandenspectrum bei tiefer Temperatur absieht, nur Intensitätsänderungen zu constatiren sind; es ist eben schon bei der Temperatur des Bunsenbrenners vollständige Dissociation erreicht, und wir können daher kein gemischtes Spectrum haben. Je höher aber bei anderen Elementen der Schmelz-

1) H. Kayser und C. Runge, Ueber die Spectren der Elemente. 5. Abschnitt. Abh. d. Berl. Akad. 1892, siehe p. 36.

punkt ist, desto weiter liegt die Temperatur des Bogens unter der zur vollständigen Dissociation nöthigen, desto gemischter ist demgemäss das Spectrum, desto mehr tritt die Bedeutung der Serien zurück.

Ich will damit natürlich nicht behaupten, dass die Höhe des Schmelzpunktes das einzig Bedingende für das Hervortreten der Serien ist; eine solche Anschauung wäre ja leicht zu widerlegen; aber ich glaube doch, dass obige Tabelle die Anschauung stützt, dass die Spectren mit gesteigerter Temperatur einem einheitlichen, somit einfacheren Bau zustreben.

Von diesem Standpunkt aus würde man denken können, der Bogen entspreche höherer Temperatur, als der Funken, da das Spectrum des letzteren viel complicirter ist. Aber, wie schon oft bemerkt, wäre ein solcher Schluss ungerechtfertigt wegen der möglichen Zwangszustände im Funken.

239. Noch eine merkwürdige Bemerkung von Stewart[1]) will ich erwähnen. Er sagt: „I would remark that there is probably a connexion, of the precise nature of which we are ignorant, between the kind of heat radiated by gases and vapours, and the boiling points of the liquids which give rise to these.

To make an extreme supposition, let us suppose that sodium-vapour does not radiate any heat of a lower refrangibility than the double line D. If we suppose at the same time that heat of this refrangibility is entirely absent in the radiation of low temperature, then we cannot imagine sodium-vapour to exist at these temperatures. If these suppositions be considered extreme, nevertheless they suggest to the mind the probability of a connexion of the kind indicated above, and lead us to imagine that gases which radiate heat of a high refrangibility belong to substances which have high boiling-points.

Now, of all known substances, O, H and N, have the lowest boiling-points, — indeed we have not yet been able to liquefy these gases; so that, according to the above hypothesis, we should associate the description of heat radiated by these gases with that which belongs to an extremely low temperature, or, in other words, with heat of a very low refrangibility or of very great wave-length.

Die Unrichtigkeit der Hypothese erkennt man sofort, wenn man bedenkt, dass grade Wasserstoff die kürzesten Schumannschen Wellen gegeben hat.

240. Man hat schon ziemlich früh versucht, Schlüsse auf die Temperatur aus dem Auftreten bestimmter Linien im Spectrum eines Körpers zu ziehen, aber alle solche Schlüsse sind vorläufig als verfehlt zu bezeichnen. So wiederholt Watts[2]) mehrfach die Angabe, das Natriumpaar bei 568 $\mu\mu$ erscheine erst bei einer Temperatur von 2000°, und benutzt es zur Schätzung

1) B. Stewart; On the radiation and absorption of gases. Phil. Mag. (4) **26**. p. 219—222 (1863).

2) W. M. Watts, On the spectra of carbon. Phil. Mag. (4) **38**. p. 249—263 (1869); On two spectra of carbon existing at the same temperature. Rep. Brit. Ass. 1870, Not. & Abstr. p. 44, auch Chem. News **22**. p. 172—173 (1870); On the spectra of carbon. Phil. Mag. (4) **40**. p. 100—103 (1870).

der Temperatur, und in ähnlicher Weise will er Banden der Kohle verwenden; aber die Linien sind im Bunsenbrenner ebenso gut vorhanden, wie im Bogen, nur so schwach, dass man sie gewöhnlich nicht sieht. Es ist also nur eine Frage der Intensität, ob man diese Linien sieht oder nicht; die Intensität aber hängt zwar auch von der Temperatur ab, aber auch noch von vielen anderen Factoren. Auch Lockyer schreibt die verschiedenen Banden, die z. B. im Kohlebogen auftreten und die gewöhnlich zum Theil der Kohle, zum Theil einer Kohle-Stickstoff-Verbindung zugerechnet werden, alle der Kohle zu, aber sie sollen verschiedenen Temperaturen entsprechen. Dass in ähnlicher Weise mehrfach eine Magnesiumlinie zur Schätzung der Temperatur der Sterne vorgeschlagen ist, ist schon früher[1]) erwähnt; während doch gerade in diesem Fall das Auftreten der Linie nicht von der Temperatur, sondern von der Dichte des Dampfes bedingt schien.

Wesentlich berechtigter scheinen die Schlüsse, welche sich auf die kürzesten auftretenden Linien stützen. Einen solchen Schluss mit der nöthigen Vorsicht, ziehen z. B. Liveing und Dewar[2]): sie haben die Spectra von Metallstaub in explodirenden Gasen, in einem von aussen electrisch erhitzten Kohlerohr und im Bogen untersucht, und finden, dass die Spectra im zweiten Falle eine mittlere Stellung zwischen den beiden anderen einnehmen. Im Anschluss daran sagen sie: „On the whole, we cannot be wrong in assuming the temperature of the exploding gases to be about 3000°; and we see that at this degree such metals as iron, nickel, and cobalt are vaporous and emit many characteristic rays, and that by far the greatest part of these rays lie between narrow limits of refrangibility G and P. Even for other metals there is predominance of rays in the same part of the spectrum. — It must not be inferred that these facts indicate the limit of the rate of oscillation which can be set up in consequence of an elevation of temperature to 3000°, because we know that the spectrum of the lime-light extends much further. But it might be possible to establish a sort of spectroscopic scale of temperatures if the lines which are successively developed as the temperature rises were carefully noted. Thus the appearance of the iron line T seems to synchronise with temperature of about 3000°. The lithium blue line is invisible in the flame of an ordinary Bunsen burner, but is just visible at the temperature of the inner green cone formed by reducing the proportion of gas to air in such a burner, while in the exploding gas the green line too is seen. It seems to need a temperature above 3000° to get the aluminium lines at H. Probably no line is ever abruptly brought out at a particular temperature, it will always be gradually developed as the temperature rises; yet the development may be rapid enough to give an indication which may be useful in default of means of more exact measurement."

1) Siehe § 124.

2) G. D. Liveing and J. Dewar, On the spectral lines of the metals developed by exploding gases. Phil. Mag. (5) **18**. p. 161—173 (1884), siehe p. 172.

Eine gewisse Berechtigung hat es auch, wenn man Schlüsse über die Temperatur der Himmelskörper aus der kürzesten Wellenlänge, bis zu welcher sich das Spectrum erstreckt, zieht; es handelt sich hier ja im Wesentlichen um das continuirliche Spectrum.

241. Eine isolirt stehende Beobachtung über einen Einfluss der Temperatur hat Paschen[1]) gemacht: er findet, dass die ultrarothen Banden, welche von Kohlensäure und von Wasserdampf in Emission oder Absorption erzeugt werden, sich mit geänderter Temperatur verschieben. So giebt er für die Lage des Maximums einer Kohlensäurebande:

Bunsenflamme	über 1000°	600°	17°
4.403 μ	4.388 μ	4.344 μ	4.270 μ

Für zwei Banden des Wasserdampfes:

Temperatur	Maxim. I	Maxim. II
Knallgasflamme .	—	5.322 μ
Bunsenflamme .	6.620 μ	5.377 μ
1000°	6.597 μ	5.416 μ
etwa 600° . . .	6.563 μ	5.607 μ
100°	6 527 μ	5.900 μ
17° Gas	6.512 μ	5.948 μ
17° flüssig . . .	—	6.061 μ

Die Bande der Kohlensäure und die erste des Wasserdampfes verschieben sich somit mit der steigenden Temperatur nach grösseren Wellenlängen, die zweite des Wasserdampfes dagegen wandert umgekehrt. Auch Langley[2]) hat bemerkt, dass Absorptionsbanden im ultrarothen Sonnenspectrum sich verschieben. Worauf aber diese Erscheinung beruht, ob wir es mit nur scheinbarer Verschiebung wegen unsymmetrischer Aenderung der Intensitätsvertheilung und einer Wirkung der Spaltbreite zu thun haben, oder mit einer wirklichen Wanderung der Banden, ist noch ganz unbekannt. Bei festen Körpern verschieben sich die Absorptionen mit steigender Temperatur im Allgemeinen nach längeren Wellen; wenn aber Königsberger[3]) diese Thatsache mit der Paschenschen Beobachtung in Beziehung setzen will, so kann ich dem nicht beistimmen: bei Paschen handelt es sich zweifellos um wirkliche, auflösbare Banden, die mit den continuirlichen Absorptionsstreifens der festen Körper nicht auf eine Stufe gestellt werden dürfen.

1) F. Paschen, Ueber die Emission erhitzter Gase. Wiedem. Ann. **50**. p. 409—443 (1893), siehe p. 432 u. ff. — Ueber die Emission der Gase. Wiedem. Ann. **51**. p. 1—39 (1894), siehe p. 16 u. ff.; Wiedem. Ann. **52**. p. 209—237 (1894). — Die genauen Wellenlängen der Banden des ultrarothen Kohlensäure- und Wasserspectrums. Wiedem. Ann. **53**. p. 334—336 (1894).

2) S. P. Langley, The invisible solar and lunar spectrum. Amer. J. (3) **36**. p. 397—410 (1888), siehe p. 404. Auch Phil. Mag. (5) **26**. p. 505—520 (1888), Ann. chim. et phys. (6) **17**. p. 314—338 (1889).

3) J. Königsberger, Ueber die Abhängigkeit der Absorption des Lichtes in festen Körpern von der Temperatur. Drudes Ann. **4**. p. 796—810 (1901).

KAPITEL VI.

DAS AUSSEHEN DER SPECTRALLINIEN.

ERSTER ABSCHNITT.

Verbreiterung.

242. In der ersten Zeit der spectroscopischen Forschung glaubte man für eine bestimmte Spectrallinie alles gethan zu haben, wenn man ihre Lage im Spectrum oder ihre Wellenlänge ermittelte. Es wurde freilich schon recht früh bemerkt, dass das Aussehen der Linien sehr verschieden sein könne, aber man begnügte sich allenfalls mit einigen ziemlich unbestimmten Angaben über Länge, Unschärfe oder dergleichen. In neuerer Zeit aber zeigt sich immer deutlicher, dass ebenso wichtig wie die Wellenlänge auch das Aussehen der Spectrallinie ist, und da man dies durch Worte nicht beschreiben kann, so bleibt nichts übrig, als durch Photographie die Spectra zu fixiren. Nur ein photographisches Spectrum verbunden mit einer Tabelle der Wellenlängen giebt wirklich einen Einblick in das betreffende Spectrum unter den gegebenen Bedingungen. Wenn wir erst gelernt haben werden, die Hieroglyphen zu lesen, als welche uns jetzt noch die Spectrallinien erscheinen, so wird man zweifellos aus dem blossen Anblick derselben eine Menge Schlüsse über ihre Entstehung und über die Bewegungen der emittirenden Theilchen ziehen können, so wie wir z. B. heute schon aus einer umgekehrten Linie sofort den Schluss ziehen können, dass die Linie bei hohen und bei tieferen Temperaturen erscheint.

Die Wichtigkeit des Aussehens der Linien ist zuerst wohl aufgefallen bei dem Bestreben, Gesetzmässigkeiten in den Spectren zu entdecken; Liveing und Dewar haben wiederholt auf die merkwürdige Erscheinung hingewiesen, dass in einem Spectrum die Linien abwechselnd scharf und unscharf sind, und Ames hat durch die Kennzeichen zusammengehörende Linien in einigen Fällen richtig herausfinden können. Dass hier ganz allgemein gültige Gesetzmässigkeiten vorliegen, haben dann sowohl Kayser und Runge als Rydberg zeigen können, die fanden, dass in allen Fällen, wo überhaupt Linienserien in einem Spectrum vorkommen, die Linien einer Serie gleiches Aussehen zeigen, welches verschieden ist von dem der Linien anderer Serien. Rydberg hat das im Namen der Nebenserien zum Ausdruck gebracht, wenn er sie als scharfe und diffuse Serien bezeichnet, was freilich nicht ganz richtig ist, da die sogenannte scharfe Serie oft genug auch recht unscharf ist, aber in anderer Weise, als die erste Nebenserie. Es ist kaum zweifelhaft, dass die Analogie des Aussehens auch in zahllosen anderen, bisher noch unbekannten Fällen einen Fingerzeig für zusammengehörige Linien geben wird; so sei hier nur erwähnt, dass

Humphreys[1]) angiebt, im Spectrum des Kupfers verschöben sich die unscharfen Linien, welche grade in diesem Spectrum sehr auffallend sind, durch Druck meist um den gleichen Betrag, der verschieden ist von der Verschiebung der scharfen Linien. Ebenso findet Schenck[2]), dass gleich aussehende Linien die gleiche Beeinflussung durch Selbstinduction erleiden.

Wirkliche Auskunft über das Aussehen einer Linie kann man nur durch Apparate mit sehr grosser Dispersion erhalten. Es werden also in erster Linie die Concavgitter in Betracht kommen, namentlich die mit grossem Krümmungsradius; auch bei ihnen ist es sehr auffallend, wie viel man in der Erkenntniss des Aussehens gewinnt, wenn man statt in erster Ordnung in zweiter photographirt. Den Gittern erheblich überlegen sind natürlich die Apparate, welche Interferenzen mit hohem Gangunterschied benutzen, wie sie von Michelson, Perot und Fabry, Hamy benutzt werden; allein sie haben den Uebelstand, dass sie gar nicht oder schlecht gestatten, das Bild einer Linie zu fixiren und damit die gewonnene Kenntniss auch andern zu übermitteln.

Ueber die wichtige Frage des Aussehens der Linien ist noch ausserordentlich wenig veröffentlicht; indem ich ein Kapitel dieser Frage widme, hoffe ich zu ausführlicheren Mittheilungen in der Zukunft anzuregen. Für jetzt werde ich mich in den zu gebenden Beispielen im Wesentlichen auf meine eigenen Erfahrungen stützen müssen, die in so fern sehr einseitig sind, als ich nur mit den Bogenspectren näher vertraut bin.

243. Bei einer einfachen Spectrallinie dachte man wohl früher, sie bestehe aus einer schmalen, scharf begrenzten Linie von gleicher Helligkeit in ihrer ganzen Breite, sie sehe etwa wie eine mit der Reissfeder gezogene Linie aus. Aber diese Vorstellung ist falsch, jede einzige Linie, auch die feinste und schärfste, ist in der Mitte am hellsten, um nach den Rändern hin abzunehmen. Darauf hat zuerst vielleicht Gouy[3]) aufmerksam gemacht. Dieses Aussehen wird erklärt durch die Bewegung der emittirenden Theilchen und das Dopplersche Princip[4]): man geht also von der Annahme aus, alle emittirenden Moleceln oder Atome senden, wenn sie ruhten, dieselbe Wellenlänge aus; in Folge der Wärmebewegung aber nähern oder entfernen sie sich vom Beobachter. Hätten alle die gleiche mittlere Geschwindigkeit, so käme nur die verschiedene Richtung derselben in Betracht, indem nach dem Dopplerschen Princip sich die Wellenlänge vergrössert oder verkleinert je nach der in die Richtung des Visionsradius fallenden Componente. Nach der kinetischen Gastheorie sind aber die Geschwindigkeiten der Theilchen nicht identisch, sondern es kommen alle möglichen Geschwindigkeiten zwischen 0 und $+\infty$ vor, aber so, dass die mittlere Geschwindigkeit am häufigsten vertreten ist, die andern

1) W. J. Humphreys, Astrophys. J. **6**. p. 169—232 (1897), siehe p. 186.

2) Ch. C. Schenck, Some properties of the electric spark and its spectrum. Astrophys. J. **14**. p. 116—135 (1901).

3) A. Gouy, Du pouvoir émissif des flammes colorés. C. R. **88**. p. 418—421 (1879).

4) Vergl. § 223.

desto seltner, je weiter sie von der mittleren abweichen; es gilt hier das bekannte Maxwellsche Vertheilungsgesetz. Je weiter die Geschwindigkeitscomponenten im Visionsradius von der mittleren abweichen, desto kleiner oder grösser wird die Wellenlänge des emittirten Lichtes, die Spectrallinie wird verbreitert; da aber die Zahl der emittirenden Theilchen desto geringer, je grösser die Abweichung, so sieht man leicht, dass die Intensität nach beiden Seiten von der mittleren Wellenlänge abnehmen muss.

Denken wir uns die Intensitäten für die verschiedenen Stellen der Spectrallinie als Ordinaten aufgetragen, als Abscissen den Winkelabstand ψ der betreffenden Stelle von der Mitte der Spectrallinie, so erhält man die Intensitätscurve der Linie, welche nach der Rechnung von Rayleigh[1]) der Gleichung entspricht:

$$f(\varphi) = e^{-k\varphi^2}$$

Hier bedeutet k eine Constante, welche von der mittleren Geschwindigkeit abhängt, also von dem Moleculargewicht und der Temperatur des emittirenden Dampfes; diese Gleichung stellt eine Curve von der Form der Fig. 22 dar.

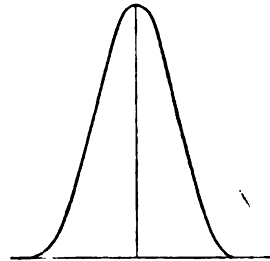


Fig. 22.

244. Michelson[2]) nimmt ausser der Verbreiterung nach dem Dopplerschen Princip noch eine weitere an, die dadurch entsteht, dass bei den Zusammenstössen plötzlich die Schwingungsphase geändert wird, oder die Schwingungsebene; er berechnet nach dieser Annahme die Gleichung der Intensitätscurve zu:

$$f(\varphi) = e \frac{\sin^2 r \varphi}{\varphi^2},$$

wo e eine Constante bedeutet, r die Länge des unveränderten Wellenzuges der zwischen zwei Zusammenstössen emittirt ist. Die Curve hat fast die gleiche Gestalt, wie die nach der Rayleighschen Berechnung, und Michelson findet mit seinem Interferenzapparat, dass in der That die Intensitätsvertheilung in allen einfachen Spectrallinien diesem Gesetz entspricht. Als „Breite" einer Linie definirt Michelson das Stück der Abscissenaxe zwischen den beiden Ordinaten, welche die halbe Höhe der maximalen Ordinate haben; die wirkliche Breite wäre also etwa das Doppelte dieser Grösse.

Michelson findet für die Breite den Ausdruck:

$$\delta = \frac{v}{V} \lambda \left(3 + \frac{\lambda}{\varrho}\right),$$

wo v die Moleculargeschwindigkeit ist bei der absoluten Temperatur ϑ, ϱ die freie Weglänge und V die Lichtgeschwindigkeit bedeutet. Führt man die Moleculargeschwindigkeit v_0 beim Gefrierpunkt ϑ_0, das Moleculargewicht m,

1) Lord Rayleigh, On the limit to interference when light is radiated from moving molecules. Phil. Mag. (5) **27**. p. 298—304 (1889).

2) A. A. Michelson, On the broadening of spectral lines. Astrophys. J. **2**. p. 251—263 (1895). Siehe auch F. L. O. Wadsworth, Astrophys. J. **3**. p. 321—347 (1896), siehe p. 333.

die Dichte d bei der Temperatur ϑ und d_0 bei ϑ_0 ein, so kann man die „Breite“ auch schreiben:

$$\delta = \frac{v_0}{V} \frac{\lambda}{\sqrt{\vartheta_0}} \sqrt{\frac{\vartheta}{m}} \left(3 + \frac{\lambda}{\varphi} \frac{d}{d_0}\right).$$

Da indessen verschiedene unsichere Hypothesen zu Grunde liegen, so haben die Constanten nur untergeordnete Bedeutung, und Michelson zieht den unbestimmteren Ausdruck vor:

$$\delta = \sqrt{\frac{\vartheta}{m}} \lambda (a + b \lambda d).$$

245. Aus zahlreichen Messungen schliesst Michelson, dass dieser Ausdruck eine gute erste Annäherung an die Wahrheit darstellt. Seine Beobachtungen ergaben Folgendes:

1. Bei Drucken unter ein tausendstel Atmosphäre ist das Glied $b\lambda d$ zu vernachlässigen.

2. In diesem Fall ist die Breite der Linie ungefähr umgekehrt proportional der Wurzel aus dem Atomgewicht, wie sich aus folgender Tabelle[1]) ergiebt, in welcher v_1 die aus dem Moleculargewicht berechnete, v_2 die aus der beobachteten Breite berechnete Moleculargeschwindigkeit in Metern bedeutet:

Element	Molecul. gew.	v_1	v_2
H	1	2000	1500
Li	7	800	1200
O	16	500	800
Na	23	400	400
Mg	24	400	650
Fe	56	260	500
Co	59	260	560
Ni	59	260	500
Cu	63	250	450
Zn	65	250	450
Pd	106	190	250
Ag	108	190	250
Cd	112	190	220
Au	196	140	225
Hg	200	140	140
Tl	204	140	110
Bi	210	140	150

3. Die Breite nimmt mit der Temperatur zu, ungefähr proportional der Quadratwurzel.

4. Mit dem Druck nimmt die Breite ungefähr in linearem Verhältniss zu. Zum Beweise dient die Fig. 23, in welcher für verschiedene Elemente die Drucke in mm als Abscissen, die zugehörigen „Breiten“ als Ordinaten aufgetragen sind.

5. Der Proportionalitätsfactor zwischen Breite und Druck ist für ver-

1) Siehe auch A. A. Michelson, On the application of interference methods to spectroscopic measurements. Phil. Mag. (5) **34**. p. 280—299 (1892).

schiedene Elemente sehr verschieden, und im Allgemeinen desto grösser, je kleiner das Moleculargewicht ist.

6. Bei niedrigem Druck bestätigt sich das Gesetz nicht, dass die Breite der Wellenlänge proportional sei, — etwa eben so oft findet es sich richtig wie falsch.

Ich bemerke dazu, dass sich das sehr einfach aus der Annahme erklärt, dass die verschiedenen Linien eines Spectrums von verschieden gebauten Moleceln herrühren; Michelson hätte die Linien einer Serie vergleichen müssen; wenn man zahlreiche Spectren, auch das Sonnenspectrum, betrachtet, so erhält man wohl den Eindruck, dass im Ganzen und Grossen die im Roth liegenden Linien breiter sind, als die ultravioletten.

7. Bei grossem Druck nimmt die Breite mit der Wellenlänge zu, aber nach einem unbekannten Gesetze.

8. Die Natur des umgebenden Gases oder Dampfes ist von untergeordneter Bedeutung.

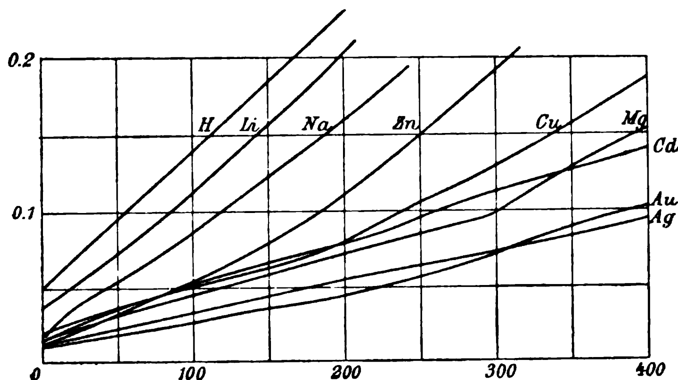


Fig. 23.

Michelson bemerkt noch, dass die Abnahme der Amplitüde oder die Dämpfung von geringer Bedeutung für die Verbreiterung sei, wenigstens, wenn der Druck klein ist. Bei grösserer Dichte könne noch die gegenseitige Beeinflussung der Moleceln in Betracht kommen, und man könne hier solche Wirkungsgesetze aufstellen, dass sich auch einseitige Verbreiterung ergiebt.

Für eine Reihe von Linien hat Michelson die „Breite" δ angegeben; nach einer Zusammenstellung von Wadsworth[1]) will ich die Resultate hier anführen, nebst der wirklichen Breite, in A. E.

Element	Linie	Lichtquell	Druck in mm	δ	Wirkl. Breite
H	H_α 6565	Geisslerrohr	Sehr klein	0.094	0.328
„	„	„	50	0.196	0.532
„	„	„	100	0.268	0.696
„	„	„	200	0.460	1.06
Na	D_1 5890	„	Sehr klein	0.010	0.020
„	„	„	100	0.18	0.36
„	„	„	200	0.32	0.64
„	„	Bunsenflamme	1 Atmosph.	0.10	0.27
Cd	6439	Geisslerrohr	Sehr klein	0.013	0.026
„	5086	„	„	0.010	0.020
Hg	5461	„	„	0.006	0.012

1) F. L. O. Wadsworth, Astrophys. J. 6. p. 30 (1897).

Für die Berechnung der wirklichen Breite aus δ ist zu bemerken, dass nach Michelsohn die Wasserstofflinie doppelt ist und die Componenten den Abstand 0,14 A. E. haben, so dass die wirkliche Breite $= 2\delta + 0{,}14$ ist. Ebenso ist die Natriumlinie vierfach; bei kleinem Druck ist jede Componente getrennt zu sehen, und auf sie bezieht sich die erste Angabe. Bei grösserem Druck aber fliessen die Componenten zusammen, und dann ist die Breite zu berechnen aus $2\delta + 0{,}07$ A. E.

246. Die besten Spectroscope, welche wir besitzen, die Rowlandschen Gitter zeigen in der zweiten oder dritten Ordnung zwei Linien unter günstigsten Umständen noch getrennt, wenn dieselben etwa 0,05 A. E. entfernt sind. Es scheint indessen, dass sehr vielfach Linien näher liegen, und wir so Gruppen von Linien als eine Linie auffassen. Die weitere Zusammensetzung einer solchen scheinbar einfachen Spectrallinie kann man dann als ihre Structur bezeichnen; sie lässt sich noch erkennen mit Hülfe der Interferenzmethoden[1]. wie sie zuerst von Michelson, dann von Fabry und Perot ausgebildet sind. Michelson[2]) hat zuerst zahlreiche Linien einer Untersuchung unterworfen und dabei nur wenige als wirklich einfach gefunden. Ich will hier sämmtliche von ihm gefundenen Resultate zusammenstellen, indem ich für die Methode und einige Abbildungen auf den ersten Band, § 526 verweise.

Wasserstoff: H_α ist doppelt, die Componenten befinden sich im Abstand von 0,14 A. E., das Verhältniss ihrer Intensität ist 7 : 10. — Man sollte daher diese Linie im Spectrum erster Ordnung jedes Rowlandschen Gitters doppelt sehen; das ist indessen nicht der Fall, und auch im Sonnenspectrum erscheint die Linie C nicht doppelt. Vielleicht liegt das daran, dass jede einzelne Componente im Allgemeinen so verbreitert ist, dass beide zusammenfliessen. Uebrigens bestreitet Ebert[3]) die Richtigkeit der Angabe von Michelson.[4]) — Die Linie H_γ ist ebenso gebaut, der Abstand der Componenten beträgt 0,08 A. E.

Natrium: Jede der beiden D-Linien soll aus vier Linien bestehen, nämlich aus einem stärkeren Paar, dessen Linien je von einer sehr schwachen Linie begleitet sind. Siehe Fig. 213 p. 592 in Band I. — Auch dies Resultat wird bestritten. Schon Michelson giebt an, das Verhalten der D-Linien sei ungemein variabel, so dass er z. B. das eben gegebene Resultat später nicht wieder erhalten konnte. Fabry und Perot[5]) sagen, die Erscheinung beruhe auf der leichten Umkehrbarkeit und Verbreiterung der D-Linien: man beobachte zwar

---

1) Siehe Band I, § 520—531.

2) A. A. Michelson and E. W. Morley, On a method of making the wave-length of sodium light the actual and practical standard of length. Amer. J. (3) **34**. p. 427—430 (1887), auch Phil. Mag. (5) **24**. p. 463—466 (1887). — A. A. Michelson, On the application of interference methods to spectroscopic measurements. Rep. Brit. Ass. 1892, p. 170—185; Phil. Mag. (5) **34**. p. 280—299 (1892). Siehe auch J. de Phys. (3) **3**. p. 5—22 (1894), und Smithonian Contributions to knowledge Nr. 842 (1892).

3) H. Ebert, Einfluss der Helligkeitsvertheilung in den Spectrallinien auf die Interferenzerscheinungen. Wiedem. Ann **43**. p. 790—807 (1891).

4) Lord Blythwood und H. S. Allen bestätigen die Doppelheit von C. Nat. **65**. p. 79 (1901).

5) Ch. Fabry et A. Perot, Sur la constitution des raies jaunes du sodium. C. R. **130**. p 653—655 (1900).

durch die Interferenzmethode eine Auflösung in mehrere Linien, deren Abstand sei aber variabel je nach den Umständen, z. B. nach der Stromstärke, wenn man das Spectrum in einem Geisslerrohr erzeugt. Das kann aber nie eintreten, wenn die Linie wirklich mehrfach ist, sondern nur, wenn sie durch Umkehrung scheinbar gespalten wird. — Hier wie in anderen Fällen, wo Fabry und Perot Michelson widersprechen, kann es nicht zweifelhaft sein, dass sie Recht haben, da ihre Methode für diese Zwecke der von Michelson weit überlegen ist. Michelson kann ja die Structur einer Spectrallinie nur berechnen und zwar nicht einmal eindeutig [1]), sondern nur eine mögliche Form finden, während Fabry und Perot die Linien wirklich aufgelöst sehen.

Michelson findet ferner, die beiden Na-Linien 5688 und 5683 seien einfach, die Linien 6161, 6154 und 5154, 5149 und 4983, 4979 seien je Doppellinien. Für das letzte Linienpaar scheint mir die Richtigkeit zweifelhaft, dasselbe gehört zu derselben Serie, wie 5688, 5683, und muss daher wohl die gleiche Structur haben.

Zink: Die Linie 6360 ist einfach, die Linie 4811 besteht aus zwei Componenten, deren Abstand etwa 0,1 beträgt, die nach Roth liegende Componente ist schwächer.

Cadium: Die Linie 6439 ist einfach, die Linien 5086 und 4800 sind doppelt; in beiden Fällen ist die kurzwellige Componente die stärkere, und zwar ist für die erste Linie das Intensitätsverhältniss der Componenten 5 : 1, der Abstand 0,022; für die zweite ist der Abstand etwa 0,075. Nach Hamy [2]) soll die zweite Linie dreifach sein, während Fabry und Perot [3]) für sie mit Michelson übereinstimmen; die dritte Linie finden sie dreifach.

Thallium: Die Linie 5351 soll vierfach sein; zwei stärkere Linien im Abstand von etwa 0,12 sind je von einer schwachen Linie nach Roth hin im Abstande von etwa 0,02 begleitet. Nach Fabry und Perot [4]) dagegen fehlt die zweite der stärkeren Linien, so dass die Linie nur aus drei Componenten besteht.

Quecksilber: Die Linie 5790 ist dreifach, ebenso nach Fabry und Perot. Die Linie 5770 ist doppelt, das Verhältniss 1 : 5, der Abstand 0,022. Die Linie 5461 ist vierfach (siehe Fig. 214 p. 592 im ersten Bande). Die Hauptlinie liegt nach Violett zu: sie besteht aus einer sehr hellen schmalen Linie in Mitte einer breiteren schwächeren. Dann folgen drei schwächere Linien nach Roth in Abständen von etwa 0,075, 0,100 und 0,125 von der Hauptlinie. Nach Fabry und Perot dagegen ist die Linie fünffach [5]): von der Hauptlinie liegt nach Violett zu eine sehr schwache Componente im Abstand 0,044, nach

1) Siehe Bd. I, § 526.

2) M. Hamy, Sur la détermination de points de repère dans le spectre. C. R. **130**. p. 489—492 (1900). Siehe dazu C. R. **130**. p. 653—655 (1900) und C. R. **130**. p. 700—701 (1900).

3) Ch. Fabry et A. Perot, Theorie et application d'une nouvelle methode de spectroscopie interférentielle. Ann. chim. et phys. (7) **16**. p. 115—144 (1899).

4) Ch. Fabry et A. Perot, Sur une source intense de lumière monochromatique. C. R. **128**. p. 1156—1158 (1899).

5) Zusatz bei Correctur: Siehe dazu: P. Zeeman, Proc. Roy. Soc. Amsterdam 1901, p. 247—251.

Roth zu drei Componenten in Abständen 0,009, 0,082 und 0,136. — Die Linie 4358 ist nach Michelson doppelt, nach der Zeichnung freilich ist die Hauptcomponente noch zu beiden Seiten von einer schwachen Linie begleitet.

247. Ich wende mich nun zur Besprechung der Verbreiterungserscheinungen, die ich an der Hand einiger eigenen Photographien vornehme.[1]) Die Aufnahmen sind in jedem Falle so erzeugt, dass grössere Mengen des betreffenden Elementes in den Bogen gebracht wurden, sie sind also nach der üblichen Auffassung bei hohem Partialdruck des Dampfes erzeugt. Die Bilder sind so orientirt, dass die kürzeren Wellenlängen links liegen.

Die erste Figur der Tafel I zeigt namentlich Linien von K und Na. Links sieht man zunächst zwei Paare von Na. Das erste ($\lambda = 5670$, 5676) ist schwach und dadurch ausgezeichnet, dass es das einzige nur nach kürzeren Wellenlängen hin verbreiterte Paar des Na-Spectrums ist. Diese Verbreiterung ist auf der vorliegenden Photographie nur schwach zu sehen; der Na-Dampf muss ausserordentlich dicht werden, wenn dies Linienpaar sehr deutlich sein soll; ich besitze solche Photographien, bei denen aber dann z. B. das nächste Paar zu einem breiten Bande zusammengeflossen ist.

Das nächste Paar ($\lambda = 5683$, 5688) ist sehr stark nach Roth verbreitert; es gehört zur ersten Nebenserie des Na: die äussersten Spitzen der Linien geben aber, — soweit man genau messen kann, — dieselbe Wellenlänge, welche diese Linien in scharfem Zustand zeigen.

Die Figur zeigt weiter zwei Paare von K ($\lambda = 5783$, 5802 und 5813, 5832), die zur ersten und zweiten Nebenserie des K gehören; beide Paare sind unscharf nach Roth, das erste ist nur wesentlich intensiver. Endlich folgen die stark verbreiterten und umgekehrten D-Linien, die zusammen ein Band von ungefähr 20 A. E. Breite bilden.

Sowohl das Na-Paar 568 als auch die K-Paare zeigen sehr deutlich, dass die Linie von grösserer Wellenlänge stärker ist. Dies Gesetz gilt für alle Nebenserien, auch wenn es sich um Triplets handelt. In den Hauptserien dagegen ist es umgekehrt; man sieht z. B., dass D_2 stärker ist, als D_1, und ebenso findet man in Figur 6 dieser Tafel ein Paar von der Hauptserie des K ($\lambda = 4044$, 4047), wo die kleinere Wellenlänge deutlich stärker ist. Eine Erklärung für diesen Unterschied zwischen Haupt- und Nebenserien giebt eine Hypothese von Rydberg, welche in dem Kapitel über Gesetzmässigkeiten zu besprechen ist.

Die zweite Figur zeigt zwei Triplets des Zn-Spectrums ($\lambda = 2671$, 2684, 2713 und 2756, 2771, 2801). Die Linie 2801 ist in Wahrheit dreifach, sie besteht aus zwei umgekehrten Linien (2800.17 und 2800.97) und einer schwächeren 2802.11; dass die umgekehrte Linie doppelt ist, kann man auch auf

1) Dass ich so vortreffliche Kupferdrucke meiner Aufnahmen hier geben kann, welche wirklich sehr nahe die Originale ersetzen, verdanke ich der gütigen Mitwirkung von Prof. J. M. Eder. Die Tafeln sind ohne Vergrösserung und selbstverständlich ohne jede Retouche hergestellt.

'ion mit einer Lupe namentlich am oberen Rande noch erkennen, ·· Linie namentlich im unteren Theile sich los löst.

+ bildet n = 5 der zweiten, das zweite n = 5 der ersten ·ind etwas mehr nach Roth hin verbreitert; der ' + darin, dass die Linien der ersten Nebenserie + sind, die der zweiten nicht. In demselben Triplet, welches verbreitert nach Violett ·1, 2781. Die erste Linie ist so schwach, ·n zu sehen ist, zumal eine schärfere Linie zweite ist schwach, die dritte ist deutlicher. ·inien nach Violett verbreitert sind, kommen bei ·ten Reihe des Mendelejeffschen Systems vor, und ·ie Verbreiterungstheorien, die durchweg eine Verbrei- ·erlangen, nicht richtig, oder nicht allgemein gültig sind. ·es, sehr interessantes Beispiel einer Verbreiterung nach Violett ·gende Figur 3, welche die Quecksilberlinie 2537 im Spectrum ·dnung zeigt. Hier wird die Unsymmetrie besonders auffallend da- ·dass die Linie umgekehrt ist. Ich werde auf diese Figur noch zurück- ·men müssen.

Die folgende Figur 4 zeigt die Magnesiumlinie bei 4352, die sehr stark unsymmetrisch nach Roth verbreitert ist. Die Enden der Linien laufen in Spitzen aus und zeigen deutlich die Lage des wahren Maximums, welches die Wellenlänge der Linie ergiebt, und welches an genau derselben Stelle liegt, wie die scharfe Linie, die bei Anwesenheit von Spuren von Mg hier entsteht.

Eine auffallende Eigenthümlichkeit aller verbreiterten Linien ist, dass die Verbreiterung in der Mitte am stärksten ist, an den Rändern aber verschwindet. Bei den Umkehrungen ist es umgekehrt, wie man sowohl an den D-Linien auf Figur 1, als auch namentlich in Figur 3 sieht. Die Umkehrung wird an den Spitzen, die im Wesentlichen den Kohlepolen entsprechen, am breitesten. Es äussern sich hier wohl einerseits Unterschiede der Dichte, andererseits Unterschiede der Temperatur an verschiedenen Stellen.

248. Von den verbreiterten Linien sind solche zu unterscheiden, welche nicht wie jene einen deutlichen stärksten Kern haben, sondern wie ein breites, an den Rändern sehr unscharf begrenztes Band erscheinen. Diese Linien sind im Allgemeinen nicht zahlreich, eine genauere Bestimmung ihrer Wellenlänge ist natürlich unmöglich. Sie erscheinen nur in dieser Breite, nimmt man weniger Material, so verschwinden sie, und es ist in keiner Weise möglich, sie im Bogen als scharfe Linien zu sehen. Ich bezeichne sie als diffuse Linien im Gegensatz zu den verbreiterten.

Leider existirt keinerlei Uebereinstimmung in der Beschreibung der Linien seitens verschiedener Autoren; während bei uns von unscharfen, verbreiterten, abschattirten, diffusen Linien gesprochen wird, ohne dass man wüsste, ob ein Unterschied und welcher damit gemeint sein soll, sprechen die Engländer von

shaded, hazy, unsharp, diffused, nebulous, winged, die Franzosen von diffus, nébuleux, élargi, estompé.

Beispiele solcher Linien zeigen die Figuren 5 und 6. Die erste giebt ein Stück des Bi-Spectrums mit sehr verschiedenartig aussehenden Linien. Hier kommen besonders die 4 diffusen Bänder bei 2409, 2433, 2489, 2533 in Betracht, die in dieser Reihenfolge stärker und schärfer begrenzt werden. Die erste Linie ist so schwach, dass sie kaum zu sehen ist. Daneben sind mehrere ganz scharfe Bi-Linien in der Figur, so 2488, 2499, 2582 und andere; ferner schmale unscharfe Linien, z. B. 2430, 2594, 2600, einige symmetrisch verbreiterte und auch umgekehrte Linien, z. B. 2515, 2524, 2628. Die erste dieser Linien, $\lambda = 2515$, ist auf der Reproduction nicht umgekehrt zu sehen; dicht neben ihr nach längeren Wellen liegt eine zweite schwächere Linie. Manchmal ist es sehr schwer zu entscheiden, ob man in solchem Falle eine umgekehrte Linie oder zwei nicht umgekehrte hat; in diesem Falle sieht man an den unteren Spitzen deutlich, dass es sich um 2 Linien handelt, und im Original ist die erste von ihnen oben noch umgekehrt zu sehen. Die Linie $\lambda = 2524$ hat auch einen schwachen Begleiter, aber nach Violett zu; oben ist er durch die verbreiterte Hauptlinie verdeckt, aber an der unteren Spitze ist er deutlich zu sehen. Indessen weiss ich nicht, ob auch dieser Begleiter zu Bi gehört. Bei 2614 liegt eine enge Doppellinie, welche man auch leicht für eine unsymmetrisch verbreiterte und umgekehrte Linie halten könnte, wenn nicht die Spitzen das Gegentheil bewiesen; auch sind bei einer umgekehrten Linie im Allgemeinen die inneren Ränder schärfer begrenzt, wie es z. B. 2628 zeigt, so dass man bei genügender Erfahrung auch ohne Spitzen bei 2614 auf eine Doppellinie schliessen würde.

Die Figur zeigt noch eine höchst interessante Linie: man wird rechts von der diffusen Linie 2533 eine sehr feine helle Linie grade noch sehen, also (da ein Negativ vorliegt) eine umgekehrte Linie, aber ohne eine Spur dunkler Ränder. Dies ist die Quecksilberlinie 2537, die wir in Figur 3 ausserordentlich verbreitert und umgekehrt hatten. Sie rührt hier von den Spuren von Quecksilber her, welche in allen Lichtkohlen vorhanden sind, und sie tritt in dieser Form[1]) in jedem einzigen Spectrum auf, sobald dasselbe an der betreffenden Stelle eine Spur von continuirlichem Grund besitzt.

Die sechste Figur zeigt ein Stück des Li-Spectrums. Man sieht die ungemein verbreiterten und diffusen Linien 3915 und 4273, welche zur ersten Nebenserie gehören, mehr in der Mitte die nur nach Roth verbreiterte Linie 3985 der zweiten Nebenserie. Während die Linie 4273 noch allenfalls als verbreiterte zu bezeichnen ist, da man in ihr, namentlich im Original, deutlich einen dunkelsten Kern erkennt, ist das bei 3915 nicht der Fall, sie muss als diffuse Linie bezeichnet werden. Noch ausgesprochener ist das bei den hier nicht sichtbaren folgenden Gliedern dieser Serie, 3795, 3719, 3671, deren

1) Auch H. A. Rowland macht diese Bemerkung; siehe Astron. & Astrophys. 12. p. 325 (1893).

letzte nur wie ein breiter kaum sichtbarer Wisch über die Platte gelagert ist, etwa wie 2409 der Bi-Aufnahme. — Die Platte zeigt ganz links den Beginn der Cyanbande 3883; ferner seien noch hervorgehoben die schwach symmetrisch verbreiterten Ca-Linien 3934 und 3969, die im Sonnenspectrum als K und H bezeichnet werden, und dazwischen die etwas stärker symmetrisch verbreiterten Aluminiumlinien, endlich das stark verbreiterte und umgekehrte K-Paar 4044 und 4047. Alle diese Linien und die übrigen sichtbaren, meist zu Eisen gehörenden, entstammen Verunreinigungen der Kohlestäbe, in welche nur Li als zu untersuchende Substanz eingeführt war. Rechts sieht man den ganzen Grund bedeckt von feinen Linien der C- und Cy-Banden, — ein Gegenbeweis gegen die sich mehrfach findende Angabe, bei Einführung von Alcalien verschwänden diese Banden im Bogen.

Endlich muss ich die schöne Photographie von Eder und Valenta noch einmal erwähnen, welche in der oberen Hälfte von Tafel III reproducirt ist, und das Chlorspectrum bei 100 resp. 20 mm Druck darstellt. Die verschieden starke Verbreiterung der Linien, aber immer nach der Seite der grösseren Wellenlängen, tritt hier prachtvoll heraus.

Ich muss mich mit diesen wenigen Beispielen und Besprechungen von verbreiterten Bogenlinien begnügen; sie werden aber immerhin denen, die noch keine Gelegenheit hatten, Spectralphotographien eines grossen Rowlandschen Gitters zu sehen, eine Vorstellung von der grossen Mannigfaltigkeit des Aussehens und der Schwierigkeit einer Beschreibung oder Klassificirung der Linien nach dem Aussehen geben können.

249. Bei den Funkenspectren sind die Linien im Allgemeinen weniger scharf begrenzt, als bei den Bogenspectren; andererseits treten die sehr starken Verbreiterungen seltener auf, da die Menge des leuchtenden Dampfes geringer ist. Besonders auffallend tritt hier die verschiedene Länge der Linien hervor, — vorausgesetzt natürlich, dass man nicht durch die astigmatische Wirkung des Concavgitters die Unterschiede verwischt. Die Unterschiede werden namentlich auch dadurch hervorgebracht, dass man gewöhnlich den Funken dicht vor den Spalt setzt, — wobei letzterer eventuell durch eine Quarzplatte geschützt wird; das wirkt natürlich fast so, als ob ein Bild des Funkens auf den Spalt projicirt würde, wie es bei der Lockyerschen Methode der kurzen und langen Linien geschieht. Die Linien treten dabei in allen möglichen Längen von blossen Punkten an den Electroden bis zu continuirlich durchgehenden Linien auf.

Hartley, dem wir die ausführlichsten Bemerkungen über Funkenspectra verdanken, unterscheidet bei ihnen folgende Arten von Linien[1]):

1. Continuirliche Linien, die von einer Electrode zur anderen gehen.

1) W. N. Hartley, Photographs of the spark spectra of twenty-one elementary substances (1881). Dublin. Trans. (2) **1.** p. 231—238 (1882). — Siehe auch Proc. Roy. Soc. **34.** p. 81—84, 84—86 (1882); Nat. **39.** p. 89—90 (1883). — W. N. Hartley and W. E. Adeney, Measurements of the wave-lengths of lines of high refrangibility in the spectra of elementary substances. Phil. Trans. **175**, I. p. 63—137 (1884). — W. N. Hartley, On the constitution of electric sparks. Dubl. Proc. (2) **6.** p. 363—374 (1889).

2. Discontinuirliche Linien, die von der negativen oder positiven Electrode oder auch von beiden ausgehen und sich verschieden weit nach der Mitte hin erstrecken.

3. Verlängerte Linien („extended lines“). Sie ragen nach beiden Seiten über den Rand des Spectrums hinaus, über die durch die Lage der Electroden gekennzeichneten Stellen des spectralen Bildes. Sie werden hervorgebracht durch das Glimmlicht oder die „Glorie“, welche die Electroden einhüllt. Diese Linien sind continuirlich, sie sind die längsten des Spectrums; die Verlängerungen sind immer scharf, auch wenn die Linien zwischen den Electroden stark verbreitert sind.

4. „Blotted lines“, was mit diffusen Linien annähernd ausgedrückt werden könnte, obgleich die Verhältnisse etwas anders liegen. Die Linien sind in ihrer ganzen Ausdehnung oder an den intensivsten Theilen an den Electroden mit einem Schein („nimbus“) umgeben, ein Zeichen von grosser Intensität und chemischer Wirksamkeit. Dieser Schein verringert sich mit der Spaltbreite.

5. Neblige Linien (nebulous lines), welche nicht die scharf geschnittenen Ränder haben, die den meisten Metalllinien eigenthümlich sind. Hartley führt als Beispiel die Luftlinien des Funkenspectrums an.

In einer späteren Abhandlung geht Hartley[1]) noch ausführlicher auf die dritte und vierte Art der Linien ein; er sagt hier, diejenigen Elemente, welche schwer zu verflüchtigen sind und welche schlechte Electricitätsleiter sind, zeigen keine Verlängerung, die besten Leiter und die flüchtigsten sehr starke. So sei die Verlängerung sehr auffallend bei Mg, Zn, Cd, Al, In, Tl, Cu, Ag, Hg. In ihren Spectren fehlen die Luftlinien fast ganz, der continuirliche Grund ist sehr schwach.

Der Schein (nimbus) um die Linien sei abhängig von der Flüchtigkeit oder Oxydirbarkeit der Metalle. Er ist am stärksten bei Mg, dann bei Cd und Hg, am schwächsten bei Pt, Cu, Au, Ag. Der Nimbus sei offenbar ein Ausdruck für die Quantität von Materie im Funken.

Durch die Liebenswürdigkeit von Prof. Hartley, der mir eines seiner Originale zur Verfügung stellte, kann ich in Fig. 6 auf Taf. II Theile einiger Funkenspectra reproduciren, welche die genannten Characteristica zeigen. Es sind die Spectra von Cd, Fe, Ni. Man sieht hier sowohl die verschiedene Erstreckung der Linien im Spectralband, wie auch die Verlängerungen ausserhalb desselben; ferner, namentlich beim obersten Spectrum, den Nimbus einzelner Linien.

Man könnte sagen, dass die characteristischen Unterschiede der Funkenlinien sich mehr in der Richtung der Linie (Länge, überragende Spitzen u. s. w.) zeigen, bei den Bogenlinien mehr senkrecht zu dieser Richtung (Verbreiterungen).

1) W. N. Hartley, On the physical characters of the lines in the spark spectra of elements. Proc. Roy. Soc. 49. p. 448—451 (1891), auch Astron. & Astrophys. 11. p. 223—227 (1892).

Da das Concavgitter astigmatisch in Richtung der Linien wirkt, verwischt es viel mehr die Eigenschaften der Funkenlinien, welche fast ganz verschwinden, als die der Bogenlinien. Da meine eigenen Aufnahmen, auch die wenigen, die ich von Funkenspectren bisher gemacht habe, ausschliesslich mit dem Concavgitter hergestellt sind, kann ich eigene characteristische Aufnahmen nicht geben.

Es ist schon erwähnt (§ 213), dass Fievez behauptet hat, er habe einzelne Spectrallinien bei starken Funken ganz regellos zerrissen, zackig und vervielfacht gesehen, wohl eine irrthümliche Beobachtung, deren Ursprung sich kaum erklären lässt; die einzige mögliche Erklärung, welche ich weiss, ist, dass Fievez sehr breiten Spalt und darauf projicirten Funken benutzt hat, so dass der zackige wechselnde Funke selbst als Lichtquell diente.

Es sei hier eine der vorigen verwandte Angabe angeschlossen, obgleich sie sich auf Bogenspectra bezieht. Sie ist ebenso unerklärlich, und zweifellos falsch. Hutchins und Holden[1]) photographiren mit Rowlandschem Concavgitter verschiedene Metallspectra, und finden, dass die Metalllinien sehr merkwürdig aussehen. „A line is sometimes half an inch wide, or it may be split into ten by reversals." Die Autoren denken zuerst, dies liege an Gitterfehlern, aber die Erscheinung bleibt bestehen, auch wenn sie verschiedene Theile des Gitters zudecken, und auch bei einem zweiten Gitter.

Wie die Verfasser zu dieser Erscheinung gekommen sind, ist mir nicht möglich zu rathen. Jedenfalls habe ich sie auf den Tausenden von Aufnahmen nie gefunden, wenn der Apparat richtig justirt war, und auch Rowland sagte mir, dass er nie Aehnliches beobachtet habe. — Wenn schlecht eingestellt ist, die Linien also ganz unscharf werden, kann man wohl den beschriebenen ähnliche Linien erhalten.

250. Noch eine merkwürdige und unerklärte Erscheinung ist zum Aussehen der Linien zu erwähnen: auf einer Aufnahme des Bleispectrums, die aus dem Anfang der neunziger Jahre stammt, erhielt ich die Abschattirung einer sehr verbreiterten Bleilinie nicht continuirlich, sondern aufgelöst in eine Unzahl ausserordentlich nahe liegender feiner Linien, die mir den Eindruck machten, als seien sie äquidistant. Ich habe damals leider die Abstände nicht gemessen, und seitdem ist die Platte verloren gegangen. Dieselbe Linie zeigte aber auf anderen Platten continuirliche Verbreiterung. Später sagte mir Rowland, dass er auf einer Platte und bei einer einzigen Linie dieselbe Beobachtung gemacht habe. Jewell[2]) theilt mit, dass auch einige Fraunhofersche Linien eine solche Auflösung der Abschattirung zeigen, namentlich H und K, daneben auch einige Eisenlinien, namentlich 3720. Später giebt Jewell[3])

1) C. C. Hutchins and E. L. Holden, On the existence of certain elements, together with the discovery of platinum, in the sun. Phil. Mag. (5) **24**. p. 325—330 (1887).

2) L. E. Jewell, The coincidence of solar and metallic lines. Astrophys. J. **3**. p. 89—113 (1896), siehe p. 108.

3) L. E. Jewell, The structure of the shading of the „H and K" and some other lines in the spectrum of the sun and arc. Astrophys. J. **8**. p. 51—53 (1898).

an, dass bei einer Ca-Aufnahme des Bogenspectrums, wobei der Dampf besonders dicht war, die Schatten der Linien H und K dieselbe Structur zeigten; er sagt indessen hier, die Linien seien nicht äquidistant, sondern ihr Abstand wachse mit der Entfernung von der eigentlichen Linie. — Woher diese Structur der Verbreiterung kommt, ob sie an bestimmte Bedingungen gebunden oder immer vorhanden, nur meist nicht deutlich sichtbar ist, ist noch ganz unbekannt. Vielleicht würde die nähere Erforschung wichtige Fingerzeige für die Entstehung der Verbreiterungen geben können.

ZWEITER ABSCHNITT.

Umkehrung.

251. Eine zweite sehr wichtige Characteristik der Spectrallinien ist die Selbstumkehr. Dieselbe tritt in Fällen auf, wo der Dampf sehr dicht ist, so dass man den heissesten Kern der Lichtquelle von einer genügend starken kühleren Dampfhülle umgeben hat. Es sind dann alle Bedingungen für das Auftreten einer Absorptionslinie nach dem Kirchhoffschen Gesetze gegeben, der kühlere Dampf absorbirt einen Theil des vom heisseren ausgesandten Lichtes. Da der heissere Dampf im Allgemeinen gleichzeitig dichter ist, seine Linien also breiter sind, als die, welche der kühlere Dampf emittirt und daher absorbirt, so sieht die durch Emission und Absorption zu Stande kommende Linie in der Regel so aus, dass die breite helle Linie in der Mitte von einer schmaleren dunklen durchzogen ist. Das ist der typische Fall der Selbstumkehr. Sie ist im Aussehen von der gewöhnlichen Umkehr unterschieden; bei letzterer, wie sie Kirchhoff zuerst für Na und Li beobachtete, dient ein continuirliches Spectrum als Hintergrund, von welchem sich die Absorptionslinie abhebt, diese erscheint also auf dem gleichmässig hellen Hintergrund als eine mehr oder weniger scharf begrenzte schwarze Linie ohne helle Ränder. Man kann diese beiden Fälle zweckmässig als Selbstumkehr und als Umkehr oder Absorption unterscheiden.

252. Im historischen Kapitel des ersten Bandes habe ich ausgeführt, dass im ersten Drittel des vorigen Jahrhunderts sich überall das Bestreben geltend macht, die Absorptionserscheinungen als Interferenzphänomene zu erklären, und dass solche Versuche noch bis zu Kirchhoff hin andauerten. Es waren damals die Erscheinungen der Interferenz gut bekannt, die der Absorption aber noch sehr wenig verstanden. Man sollte aber denken, dass, nachdem Kirchhoff sein Gesetz aufgestellt, und nach Entdeckung und Erklärung der anomalen Dispersion auch das Wesen der Absorption besser ergründet war, der alte Irrthum definitiv verschwinden würde. Aber Fievez bringt es fertig, wieder als Verfechter der Interferenz aufzutreten, wobei er noch zu glauben scheint, dass er eine ganz neue Erklärung gebe. Zuerst[1])

1) Ch. Fievez, Essai sur l'origine des raies de Fraunhofer. Bull. Acc. Belg. (3) 12. p. 25—32 (1886).

spricht er diese Vermuthung in Bezug auf die Fraunhoferschen Linien aus; er sagt, wenn die Kirchhoffsche Erklärung richtig sei, so müssten für alle Elemente die Absorptions- und Emissionsspectra identisch sein, was bekanntlich nicht der Fall sei, z. B. bei J und Br; er übersieht hier also ganz, dass je nach den Bedingungen verschiedene Spectra auftreten können; ferner verlange die Kirchhoffsche Erklärung der Fraunhoferschen Linien die Annahme eines festen oder flüssigen Kerns der Sonne, der das continuirliche Spectrum gebe, und ein solcher sei bei der hohen Temperatur der Sonne unwahrscheinlich. Auch das ist falsch, da Gase ebenso gut ein continuirliches Spectrum erzeugen. — Später [1]) will er auch die experimentell erzeugten Umkehrungen und Selbstumkehrungen als Interferenz auffassen.

Es lohnt nicht, näher auf diese falschen Vorstellungen einzugehen, aber es ist merkwürdig genug, dass sie überhaupt möglich waren; Fievez ist, wie schon bemerkt, in fast allen seinen spectralanalytischen Untersuchungen recht wenig glücklich gewesen.

253. Nachdem zuerst Foucault [2]) eine solche Selbstumkehr bemerkt, ohne eine Ahnung ihrer Bedeutung, hat wohl Fizeau [3]) sie zunächst wieder beobachtet, als er metallisches Na in Luft verbrannte. Dabei sah er ein continuirliches Spectrum mit den beiden schwarzen D-Linien, konnte sich die Erscheinung indessen nicht erklären, und sagt, sie müsse wohl etwas anderes sein, als eine Absorption nach dem Kirchhoffschen Gesetz. Viel später beschreibt abermals Hankel [4]) dasselbe Phänomen als etwas ganz Neues, und versucht vergebens, es auch mit Li zu erhalten. In demselben Jahre hat Cornu [5]) erst mit dem Inductionsfunken, dann im Bogen, die Selbstumkehr zahlreicher Linien beobachtet, nämlich bei Na, Tl, Ag, Pb, Al, Mg, Cd, Zn, Cu. — Wieder später hat Lockyer [6]) im Bogen Umkehrungserscheinungen gefunden, und etwa gleichzeitig haben Liveing und Dewar eine grosse Reihe von Arbeiten über Umkehr und Selbstumkehr unternommen, welche hauptsächlich unsere Kenntnisse auf diesem Gebiete geliefert haben.

254. Die ersten Versuche von Liveing und Dewar [7]) sind reine Absorptionsversuche: in einem Rohr, das vertikal in einem Ofen steht, werden

---

1) Ch. Fievez, Nouvelles recherches sur l'origine optique des raies spectrales, en rapport avec la théorie ondulatoire de la lumière. Bull. Acc. Belg. (3) **16**. p. 81—86 (1888).

2) L. Foucault, L'Institut 1849, p. 45; Ann. chim. et phys. (3) **58**. p. 476—478 (1860).

3) H. Fizeau, Note sur la lumière émise par le sodium brûlant dans l'air. C. R. **54**. p. 493—494 (1862).

4) W. Hankel, Ueber die Absorption des Lichtes in den eigenen Flammen. Ber. Sächs. Ges. d. W. 1871, p. 307—308.

5) A. Cornu, Sur le renversement des raies spectrales des vapeurs métalliques. C. R. **73**. p. 332—337 (1871).

6) J. N. Lockyer, Note on some phenomena attending the reversal of lines. Proc. Roy. Soc. **28**. p. 428—432 (1879).

7) G. D. Liveing and J. Dewar, On the reversal of the lines of metallic vapours. Proc. Roy. Soc. **27**. p. 132—136, 350—354, 494—496 (1878). Cambridge Proc. **3**. p. 160—161, 208—209 (1878).

die Substanzen verdampft; der glühende Boden liefert das continuirliche Spectrum, in welchem durch Absorption in den Dämpfen dunkle Linien erzeugt werden. Dann aber bringen Liveing und Dewar[1]) im Innern von Blöcken aus Kalkstein oder Kohle hohe Temperaturen hervor durch eine eingeführte Knallgasflamme oder besser durch den Lichtbogen (vergl. Bd. I, § 170). Die Linien erscheinen beim Einwerfen von Substanzen erst als schwarze Bänder, d. h. es ist Absorption vorhanden, dann als helle Linien mit dunkler Mitte: der in der heissesten Stelle erzeugte Dampf ist in die weiter entfernten kühleren Theile diffundirt, und damit sind die Bedingungen der Selbstumkehr gegeben.

Während in den ersten Arbeiten besonders die Alcalien und alcalischen Erden beobachtet werden, finden sie in den späteren[2]) Umkehrungen auch bei Jn, Al, Tl, Ga, Cd, Cu, Ag, Mn, Pb, Zn, Bi, Sb, Fe, Ni, Cr, Ti. Besonders wirksam erweist sich auch das Durchleiten eines Wasserstoffstromes[3]) (vergl. § 177).

Schon Cornu hatte bemerkt, dass im Allgemeinen die kurzwelligen Linien leichte Selbstumkehr zeigen; das bestätigen Liveing und Dewar[4]), und jede Spectralphotographie zeigt dies aufs deutlichste. Trotzdem ist es keine allgemeine Regel. So finden schon Liveing und Dewar[5]), dass bei Li die Reihenfolge der Umkehrbarkeit identisch ist mit der Reihenfolge der Linien nach abnehmender Wellenlänge, und dasselbe gilt in jedem Fall, wo Linienserien in Betracht kommen; dann sind stets die ersten Glieder, die Linien grösster Wellenlänge, die stärksten und am leichtesten umkehrbaren.

255. Die Frage, woher im Allgemeinen die kürzeren Wellenlängen sich leichter umkehren, als die längeren, hat ein erhöhtes Interesse dadurch bekommen, dass Campbell[6]) zeigt, dass in denjenigen Sternspectren, in welchen ein Theil der Wasserstofflinien hell, ein anderer Theil dunkel vorkommt, immer die kürzeren Wellenlängen umgekehrt erscheinen; die Helligkeit der hellen Linien nimmt ab mit der Wellenlänge, die Dunkelheit nimmt mit ihr zu.

Ich[7]) glaube, dass sich die Erscheinung so erklären lässt: Wir wollen den emittirenden und absorbirenden Körper mit 1 und 2 bezeichnen. 1 emittire der Einfachheit halber wie ein schwarzer Körper, also von bestimmter Wellenlänge e; 2 emittire davon $E = e'A$, wo e' die Emission des schwarzen Körpers von derselben Temperatur wie 2 ist. Dann liefern uns beide Körper zusammen

---

1) G. D. Liveing and J. Dewar, On the reversal of the lines of metallic vapours. Proc. Roy. Soc. **28**. p. 352—358, 367—372 (1879).

2) G. D. Liveing and J. Dewar, On the reversal of the lines of metallic vapours. Proc. Roy. Soc. **28**. p. 471—475 (1879), **29**. p. 402—406 (1879), **32**. p. 402—405 (1881).

3) Proc. Roy. Soc. **28**. p. 471—475 (1879), **32**. p. 402—405 (1881).

4) Proc. Roy. Soc. **28**. p. 474 (1879).

5) G. D. Liveing and J. Dewar, Note on the order of reversibility of the lithium lines. Proc. Roy. Soc. **35**. p. 76 (1883).

6) W. W. Campbell, Stars whose spectra contain both bright and dark hydrogen lines. Astrophys. J. **2**. p. 177—183 (1895).

7) H. Kayser, Spectral phenomena connected with the cooling of very hot stars. Astrophys. J. **14**. p. 313—316 (1901).

$$e + E - eA = e - (e - e')A,$$

die Linie wird umgekehrt erscheinen, wenn diese Grösse merklich kleiner als e ist; sie wird desto dunkler sein, je grösser $(e - e')A$ relativ zu e ist.

Daraus folgt ohne Weiteres, dass die Linien sich am leichtesten umkehren, für welche A, also auch E möglichst gross ist, d. h. die stärksten Linien. Unter gleich starken Linien aber, für welche also A den gleichen Werth hat, werden die sich am leichtesten umkehren, für welche $(e - e')$ möglichst gross im Vergleich zu e ist. Das sind aber die kurzen Wellenlängen: in der nebenstehenden Figur 24 sind die Energiecurven eines schwarzen Körpers für zwei verschiedene Temperaturen gezeichnet; ihr verticaler Abstand giebt die Grösse $(e - e')$, während die Ordinate der höheren Curve e darstellt. Man sieht sofort, dass das Verhältniss von $(e - e')$ zu e wächst, wenn wir uns dem Maximum der unteren Curve von der Seite der längeren Wellen her nähern und namentlich, wenn wir es überschreiten. Von einer gewissen Wellenlänge an wird ja e′ (practisch) Null.

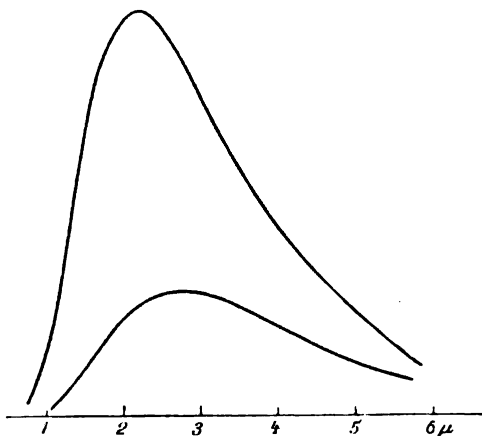


Fig. 24.

Man erkennt so, dass der Factor $(e - e')$ bewirken muss, dass unter sonst gleichen Bedingungen kürzere Wellenlängen leichter umgekehrt werden, als längere.

256. In einem zusammenfassenden Bericht über ihre Untersuchungen über Umkehrung unterscheiden Liveing und Dewar[1]) folgende Arten:

1) Umkehrung durch Verbreiterung der Linie selbst oder Selbstumkehrung. Dieser am häufigsten beobachtete Fall giebt eine helle verbreiterte Linie mit einer schmaleren dunklen in der Mitte.

2) Vollständige Umkehrung; das ist die Erscheinung, welche ich als Absorption bezeichnet habe. Sie tritt auf, wenn eine Lichtquelle mit continuirlichem Spectrum ihre Strahlen durch die Dämpfe sendet, also namentlich bei den Versuchen im Rohre. Im Bogen tritt dieser Fall selten ein, da er ein discontinuirliches Spectrum liefert; aber in einzelnen Theilen, namentlich bei den ultravioletten Cyanbanden, liegen die Linien so dicht, dass sie für etwas breitere Linien als continuirlicher Hintergrund wirken können, und dann tritt Absorption ein. Bei manchen Elementen wird der continuirliche Grund im ganzen Spectrum ziemlich stark; das ist z. B. bei K und Li der Fall, und die letzten Linien der Hauptserien dieser Elemente erscheinen oft als Absorptionslinien. Auch wenn die positive Kohle passend steht, so dass sie als Hinter-

1) G. D. Liveing and J. Dewar, On the circumstances producing the reversal of spectral lines of metals. Cambridge Proc. **4**, 5. p. 256—265 (1882).

grund wirkt, kann man manchmal die Erscheinung erhalten. Sie ist natürlich nur möglich, wenn die betreffende Linie im heissesten Theil nicht wesentlich verbreitert ist, denn sonst tritt Selbstumkehrung auf.

Die Absorptionslinien sind gewöhnlich sehr schwer erkennbar, da es (im Negativ) helle Linien ohne dunkleren Rand in dem ziemlich hellen continuirlichen Grund sind.

Solche Linien können indessen unter Umständen auch durch Selbstumkehr entstehen, wenn nämlich die Linie sich nicht verbreitert; dann erstreckt sich die Absorption durch den kühleren Dampf auf genau dieselben Wellenlängen, welche in Emission vorhanden sind, und die Linie kann sehr schwach werden; ist der benachbarte continuirliche Grund etwas stärker, so kann eine umgekehrte Linie entstehen, die aber doch nicht gegen den continuirlichen Grund, sondern gegen sich selbst umgekehrt ist. Aber zu ihrer Sichtbarkeit als umgekehrte Linie ist allerdings der hellere Grund nothwendig, sonst ist sie als schwache Emissionslinie, eventuell gar nicht sichtbar. Ich glaube, dass z. B. die oben erwähnten kurzwelligen Linien von Li und die Quecksilberlinie 2537 in Fig. 5, Taf. I, auf diese Weise entstehen.

3) Die Absorptionslinien können erzeugt werden, indem andere benachbarte Linien so verbreitert werden, dass sie einen genügenden continuirlichen Hintergrund bilden. Namentlich die ungemein leicht verbreiterte Magnesiumlinie 2852, welche Liveing und Dewar in einer Breite von 200 A. E. beobachtet haben, hat ihnen solche Umkehrungen gezeigt, und die Abhandlung enthält die schöne Photographie eines solchen Falles.

4) Die Durchleitung eines Wasserstoffstromes durch den Bogen bewirkt die Umkehrung vieler Linien. Wahrscheinlich beruht das darauf, dass der Wasserstoffstrom die Metalldämpfe verdünnt, in kühlere Theile führt und doch gleichzeitig die Oxydation der Dämpfe verhindert; es wird also die Existenz von Dämpfen mit einem grösseren Temperaturunterschied ermöglicht, was die Umkehrung begünstigt.

Liveing und Dewar erwähnen noch einen fünften Fall der Umkehrung; ich übergehe ihn, da er nur eine andere Anordnung darstellt, bei welcher glühende Kohle den Hintergrund liefert. Sie sagen endlich, dass man gelegentlich eine Doppelumkehr beobachte, d. h. dass in der dunklen Linie wieder eine helle liege. Dies trete ein, wenn ein neues Stück eines leicht verdampfenden Metalls in den Bogen geworfen werde; ein Theil des Dampfes wird fortgetrieben, bevor er sehr heiss geworden und er, in Verbindung mit dem heisseren in der Mitte befindlichen, bildet die umgekehrte Linie. War aber schon vor dem Einwerfen Dampf des betreffenden Metalls im Bogen, so wird dieser heisse dünnere Dampf vor dem kälteren hergetrieben, und fügt seine schmalere Emissionslinie zu der umgekehrten Linie hinzu. Liveing und Dewar sagen, die Erscheinung dauere nur sehr kurze Zeit, sei von ihnen selten photographirt, aber oft mit dem Auge beobachtet worden. Ich werde darauf noch zurückkommen.

257. Hartley[1]) hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, dass nicht selten bei sehr starken Linien eine scheinbare Selbstumkehr durch rein photographische Wirkung eintritt; die Mitte der Linie kann solarisirt sein, d. h. sie ist nicht entwickelbar und bleibt im Negativ hell, während die schwächeren Ränder der Linie sich entwickeln lassen. Es sei oft sehr schwer zu entscheiden, ob eine Linie wirklich oder nur scheinbar umgekehrt sei. Liveing und Dewar[2]) bemerken dazu, ihnen sei diese Schwierigkeit nie begegnet, da sie stets das Spectrum durch eine Blende auf dem Spalt begrenzen; die stärksten Linien erstrecken sich dann in den Schatten der Blende hinein. Bei einer wirklichen Umkehrung endigt die Linie mit einer trompetenförmigen Oeffnung, — siehe Fig. 25 a, — bei einer scheinbaren Umkehrung ist sie geschlossen, — wie b.

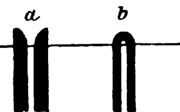


Fig. 25.

Ein Beispiel für die trompetenförmige Oeffnung zeigt Fig. 3 auf Taf. I und Fig. 4 auf Taf. II. Auch ohne Spaltblende stellt sich beim Photographiren des Bogenspectrums derselbe Unterschied ein, wenn man ein mehr oder weniger scharfes Bild des Bogens auf dem Spalt entwirft, also eine Linse zwischen Bogen und Spalt hat. So habe ich nie eine Schwierigkeit gefunden, wahre Umkehrungen zu erkennen; dagegen ist es häufig sehr schwer, enge Doppellinien von umgekehrten zu unterscheiden, und es bleibt manchmal nichts übrig, als Aufnahmen mit sehr wenig Substanz zu machen, so dass die Umkehrungen ausbleiben, um zu erkennen, ob die Linie dann einfach wird, also umgekehrt war, oder doppelt bleibt. (Vergl. § 248).

258. Ich wende mich nun zur Besprechung des Aussehens umgekehrter Linien im Bogen. Jewell[3]), der wohl die meiste Erfahrung auf diesem Gebiete und die schärfsten Augen für feine Unterschiede im Aussehen der Linien hat, macht einige Bemerkungen, welche ich in seinen eigenen Worten zu geben vorziehe: „The inner portion of the arc, where the temperature is high and the density greatest, would produce a broad bright line, brightest in the middle and gradually decreasing in intensity at the sides. There would be little if any trace of absorption, and, if any, it would be a broad line but of very faint character. The outer envelopes of the arc, where the temperature is lower and the density least, would produce a comparatively faint and very narrow emission line, and an intense but very narrow absorption line. The intermediate envelopes would give results intermediate between these extremes. In Fig. 26a the upper curves give a representation of the spectral appearance of an emission line as produced by envelopes at different distances from the center of the arc. The lower curves represent the corresponding

1) W. N. Hartley, On the reversal of the metallic lines as seen in overexposed photographs of spectra. Proc. Roy. Soc. **34.** p. 84—86 (1882).

2) G. D. Liveing and J. Dewar, Cambr. Proc. **4,** 5. p. 258 (1882). Siehe auch W. N. Hartley, On real and pseudo-reversal of metallic lines. Nat. **28.** p. 123—124 (1883).

3) L. E. Jewell, The coincidence of solar and metallic lines. A study of the appearance of lines in the spectra of the electric arc and the sun. Astrophys. J. **3.** p. 89—113 (1896).

absorption line. In Fig. 26b the upper curve represents the emission line produced by the combined effects of all of the envelopes and the lower curve the corresponding absorption line, while Fig. 26c represents the reversed line which is a combination of these two effects. Both figures represent the typical cases generally seen in metallic spectra. From these considerations we may say that the width of a line depends upon the density of the material which produces it and the pressure to which it is subjected. Whether the width depends directly or indirectly upon the temperature cannot be stated with certainty, though it is probably affected in both ways.

The intensity or brightness of a line of emission will depend upon the temperature of the material producing it, and the number of vibrating atoms from which the radiation is received.

The intensity or darkness of an absorption line will depend inversely upon the temperature, and directly upon the number of atoms whose sym-

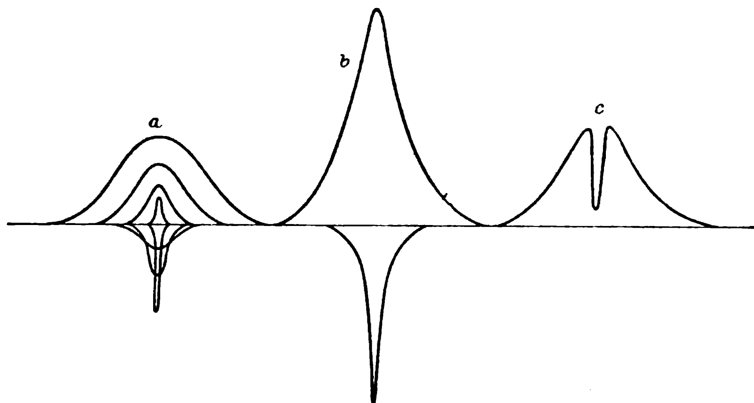


Fig. 26.

pathetic vibrations produce the absorption. (There are, however, limits to both effects.)

The character of a line produced in the electric arc will depend upon the distribution and density of matter in the envelopes from the center to the outside, and the relation of the radiating to the absorbing capacity of the matter composing these envelopes, and this will depend largely upon the distribution of temperature. The intensity curve of the line in Fig. 26c represents a typical case, but there are other cases which are widely different.

If there is a gradual change in the factors mentioned, from the center to the outside of the arc, we will have produced lines somewhat similar to those represented by Fig. 26b and 26c; but, if there is not a gradual change in these factors, upon which the character of the lines depend, and if the material of the arc is in a series of concentric layers, of maximum and minimum density, or if the change in the relation of the radiating to the absorbing capacity of the matter in the arc is not gradual from the center to the outside, but is variable in such a way as to give maxima and minima of in-

tensity of radiation and absorption, we might have a series of multiple reversals such as is represented by the magnesium line in Fig. 27, and which is sometimes even more strikingly shown by the magnesium line at 2852 (one photograph shows four reversal of this line), and also readily shown by the sodium lines D_1 and D_2 in the arc.

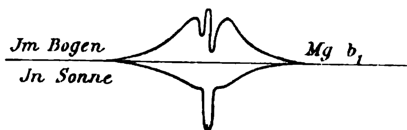


Fig. 27.

A better explanation, differing somewhat from the above, is perhaps to consider the effect as produced by a large amount of material in the arc while the temperature is comparatively high, even near the outside of the arc. The central portions would give a very broad emission line, while the intensity of the absorption up to a certain distance from the center might be such as to prevent the transmission of any radiation whose period differed within certain limits from the fundamental or principal period. The absorption band produced would be, however, narrower than the emission line produced by the central portions of the arc. The radiation then produced by the matter from this layer to one somewhat further away, would give an emission line narrower than the absorption band given by the other layers nearer the central portions of the arc, and the absorption of the layers further outside would produce a still narrower absorption line. The total or combined effect would be that of a multiple reversed line.

Taking into consideration the shift or change of wave-length with increasing density of material, or increasing pressure, the matter is somewhat further complicated. If the radiation from the denser portions of the arc constitute the principal source of the emission line, and particularly if the radiation corresponding to the middle of the line increases in intensity as the breadth of the line increases, the appearance of the emission line will remain symmetrical or nearly so, though where there is absorption on the outside, the reversal will be displaced toward the violet with respect to the center of the line. These are the ordinary types of lines.

However, if the intensity of radiation for the sides of the line increases more rapidly than the middle as the breadth of the line increases, and if the intensity of radiation corresponding to the middle portions of the line, falls off slowly from the center to the outside of the arc, an unsymmetrical emission line will be the result, or the line may be said to be unsymmetrically broadened. The question of temperature and temperature distribution in the arc probably largely controls this matter of the unsymmetrical broadening of lines. This is strongly indicated by some results that Messrs. Humphreys and Mohler obtained in their work; however, the whole question of the effect of temperature on the arc is in an unsatisfactory state.“

259. Mit den vorstehenden Auseinandersetzungen Jewells bin ich nur zum Theil einverstanden, namentlich scheint mir die zweite Erklärung für mehrfach umgekehrte Linien nicht richtig.

Damit eine Linie sich überhaupt umkehre, ist die erste Bedingung, dass der absorbirende Dampf kühler sei, als der dahinter liegende; aber diese Bedingung allein reicht nicht aus, sondern die Temperaturdifferenz muss eine bestimmte von dem Absorptionsvermögen des Dampfes bedingte Grösse haben. Wir denken uns zwei Dampfschichten von der Einheit der Dicke und von verschiedenen Temperaturen hinter einander, die heissere Schicht heisse 1, die kältere 2. Wir wollen annehmen, das Absorptionsvermögen beider sei gleich und $= A$. Die Temperatur von 1 sei so hoch, dass dabei ein schwarzer Körper von der betrachteten Wellenlänge e emittiren würde, die von 2 so hoch, dass dabei e′ emittirt würde.

Dann emittirt nach dem Kirchhoffschen Gesetz die Schicht 1: $E = eA$. Davon absorbirt 2 den Bruchtheil A, lässt hindurch $eA(1 - A)$; sie fügt selbst hinzu: $e'A$, so dass beide Schichten zusammen liefern

$$eA(1 - A) + e'A.$$

Dieser Werth ist gleich der Emission der Schicht 1 allein, wenn $e' = eA$, er ist grösser, wenn e′ grösser als eA, und kleiner, wenn e′ kleiner als eA. Die kühlere Schicht kann also je nach den Temperaturverhältnissen die Emission der heisseren Schicht vergrössern, verkleinern, oder wirkungslos bleiben, und zwar muss zum Auftreten einer Umkehrung die Temperaturdifferenz desto grösser sein, je kleiner das Absorptionsvermögen der betreffenden Linie ist. Ist z. B. das Absorptionsvermögen gleich $\frac{1}{2}$, so muss $e' < \frac{1}{2}e$ sein, wenn die Linie sich umkehren soll.

Ich glaube, darin liegt der Grund, weshalb es im Allgemeinen nicht möglich ist, alle Linien eines Spectrums in Selbstumkehrung zu erhalten. Wie ihre verschiedene Helligkeit zeigt, ist ihr Absorptionsvermögen verschieden gross, für die schwachen Linien also klein; ist die Temperatur der emittirenden Schicht 1 gegeben, wie es im Bogen der Fall ist, so muss die absorbirende Schicht für die verschiedenen Linien zur Umkehrung desto niedrigere Temperatur haben, je schwächer sie sind, und die erforderliche Temperatur mag für viele Linien so niedrig sein, dass der Metalldampf dabei nicht mehr existiren kann, sondern durch Condensation oder Oxydation verschwunden ist.

Daraus erklärt sich auch, dass die Absorption, die Umkehrung gegen die glühenden Kohlen zum Beispiel, viel leichter eintritt, als die Selbstumkehr; in diesem Falle können wir die Schicht 1 als schwarzen Körper betrachten, haben also als Emission von 1 und 2 zusammen:

$$e(1 - A) + e'A,$$

was immer kleiner ist als e, solange e′ kleiner ist als e. In der That haben Liveing und Dewar ganze Stücke des Spectrums gegen eine glühende Kohle umgekehrt photographiren können, deren Linien nie in Selbstumkehr beobachtet sind.

Im Allgemeinen ist der Dampf im Centrum des Bogens nicht nur heisser, als der in den äusseren Theilen, sondern auch dichter, und wie im vorigen

Kapitel besprochen wurde, ist damit sehr oft eine Verbreiterung der Linien verbunden. Der kältere Dampf wird daher nur den mittelsten Theil der breiteren Linie umkehren, wir erhalten das übliche Bild der Linie mit Selbstumkehr: eine breite helle Linie mit dunklerer Mitte. Sollte die Linie nicht verbreitert werden, so würde einfach die ganze Linie sehr schwach werden oder auch verschwinden können; sie würde gut sichtbar bleiben, nur wenn ein continuirlicher Grund an der betreffenden Stelle vorhanden ist, und sie würde aussehen, wie eine Absorptionslinie.

260. Soll eine abermalige Umkehrung eintreten, d. h. die dunkle Linie wieder von einer hellen durchzogen erscheinen, so sind dazu offenbar zwei Bedingungen zu erfüllen: es muss auf den kälteren Dampf nach aussen eine Schicht folgen, welche wieder heisser ist, und welche gleichzeitig eine schmalere Linie emittirt, also weniger dicht ist. Ist die Temperatur der vordersten Schicht so hoch, dass ein schwarzer Körper dabei e'' emittiren würde, so muss zum Auftreten einer Doppelumkehr

$$e'' > eA(1 - A) + e'A$$

sein. Man übersieht leicht, dass die Umkehrung desto deutlicher wird, je grösser e'' und je kleiner e' ist, übrigens noch von der Grösse von A abhängt. Bei gleichmässig vom Centrum nach aussen abnehmender Temperatur kann niemals eine Doppelumkehr eintreten, und in sofern halte ich die zweite Erklärung Jewells für solche Linien für unrichtig; in der ersten Erklärung fordert er selbst auf einander folgende Maxima und Minima der Temperatur.

Es ist allerdings schwer, sich ein Bild davon zu machen, wie solche periodische Aenderungen der Temperatur zu Stande kommen sollen; in dem früher erwähnten Beispiel von Liveing und Dewar ist ihre Erklärung allenfalls plausibel, namentlich da sie angeben, die Erscheinung daure nur momentan. Wie aber im gewöhnlichen Bogen abwechselnde Schichten von höherer und niedrigerer Temperatur zu Stande kommen sollen, verstehe ich nicht. In der That habe ich die Erscheinung auch nur ungemein selten photographirt; auf den zahllosen Platten der Spectra fast aller Elemente, die viele hunterdtausend Linien enthalten, zeigen nicht ein halbes Dutzend Linien Doppelumkehrung. In Fig. 4 und 5 der Tafel II sind zwei der Fälle reproducirt. Ich möchte aber sogar in diesen Fällen die Existenz einer Doppelumkehr bezweifeln, sondern glaube, dass die breite selbstumgekehrte Linie und die feine dunkle (im Negativ) Linie in ihr nach einander entstanden sind. Wenn man neues Salz in den Bogen bringt, entsteht viel dichter Dampf, der die umgekehrte Linie erzeugt; nach einiger Zeit ist der Dampf dünner geworden, aus den äusseren Schichten verschwunden, man erhält jetzt eine feinere helle Linie, die sich auf der ersten abbilden kann.

Das unter besonderen Umständen eine Doppelumkehr momentan auftreten kann, will ich damit natürlich nicht bestreiten. Liveing und Dewar sagen ja, sie hätten sie oft mit dem Auge beobachtet, und da trifft meine Erklärung für die photographirte Erscheinung nicht zu.

Schon vorher hatte Young[1]) eine andere Art der Doppelumkehr beobachtet; er sagt, wenn eine Na-Flamme sehr hell sei, sehe man die D-Linien umgekehrt; setze man hinter sie ein Kalklicht, so werde die Mitte wieder hell, an Stelle der beiden D-Linien seien jetzt vier schwarze Linien sichtbar, was er sich nicht erklären kann. Mir scheint die Erklärung einfach: das continuirliche Spectrum des Kalklichtes entspricht viel höherer Temperatur, als das Spectrum der Na-Flamme; wäre nur deren Kern vorhanden, so ergäbe sich eine breite umgekehrte Linie, d. h. eine Linie mit sehr geringer Emission. Aber es ist noch eine äussere kühlere Schicht vorhanden; diese emittirt jetzt stärker die mittleren Wellenlängen, die seiner schmalen Emissionslinie entsprechen, als das Kalklicht und der Kern zusammen, und fügt also in der Mitte seine Emission hinzu: wir haben also hier nicht eine doppelte Selbstumkehr, sondern die Summe einer breiten Absorptionslinie und einer schmalen Emissionslinie. Man könnte auch kürzer sagen: die ganze selbstumgekehrte Linie kehrt sich gegen den helleren Hintergrund noch einmal um. Man sieht leicht, dass diese Erscheinung etwas anders ist, als sie eben besprochen wurde, die

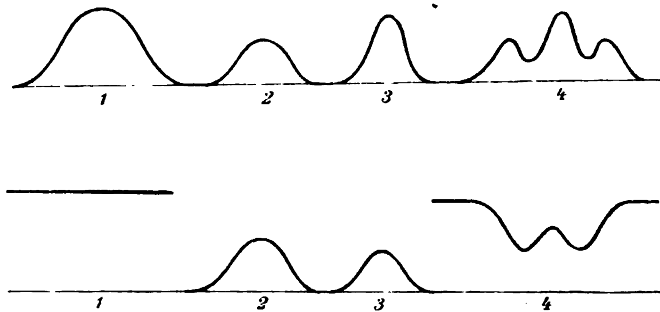


Fig. 28.

Intensitätscurven würden sich in dem vorigen und in dem Youngschen Falle etwa durch die Fig. 28 darstellen lassen. Hier bedeuten 1, 2, 3 die Emissionen der einzelnen 3 Lichtquellen, 4 ihre Summe, und zwar in den beiden Fällen, wo die hinterste Lichtquelle ein discontinuirliches oder ein continuirliches Spectrum liefert. — Young[2]) hat dann bald auch in der Chromosphäre und in Sonnenflecken mehrfache Umkehrung beobachtet, und heute ist ihr Auftreten an diesen Stellen wohl bekannt. Ich will auf die Sonnenlinien nicht eingehen, verweise nur auf die besprochene Abhandlung von Jewell, die mancherlei interessante Thatsachen enthält, und darauf, dass Hale den Umstand, dass die Ca-Linien H und K in der Mitte hell, also doppelt umgekehrt sind, in höchst interessanter Weise zu benutzen verstanden hat.

261. Wenn die Linien sich symmetrisch verbreitern, erhält man auch eine symmetrisch umgekehrte Linie. Als Beispiel gebe ich auf Tafel II Fig. 1

1) C. A. Young, Re-reversal of sodium lines. Nat. **21**. p. 274–275 (1880).

2) C. A. Young, Spectroscopic notes 1879—1880. Americ. J. (3) **20**. p. 353—358 (1880), auch Nat. **23**. p. 281—282 (1880).

ein Stückchen des Eisenspectrums in dritter Ordnung, auf dem man eine grosse Zahl umgekehrter Linien sieht. Das Stück reicht von der Wellenlänge 3698 bis 3773, doch liegen durch ein Versehen die kürzeren Wellenlängen rechts. Es sind in diesem Stücke 17 umgekehrte Linien sichtbar, andere, welche man zunächst dafür halten könnte, sind Doppellinien. In der ersten Ordnung würde *nur* etwa die Hälfte der Linien umgekehrt sichtbar sein.

Die Figuren 2 und 3 zeigen die D-Linien in geringer Verbreiterung, im ersten Fall nur schwach umgekehrt, im zweiten viel entschiedener, obwohl hier die Verbreiterung geringer ist. D_2 ist in beiden Fällen deutlich stärker, als D_1, eine ungemein oft [1]) von Neuem constatirte Thatsache. Die Linien erscheinen hier symmetrisch sowohl verbreitert als umgekehrt. Solche symmetrische Umkehrungen sind auch zahlreich auf der ersten Tafel zu sehen, namentlich vergleiche man hier die schon recht stark verbreiterten D-Linien in Fig. 1.

Wenn die Linien sich unsymmetrisch verbreitern, also hauptsächlich nach einer Seite, so muss auch die selbstumgekehrte Linie unsymmetrisch sein. Es dehnt sich dann sowohl die helle als auch die dunkle Linie mehr nach der betreffenden Seite, also gewöhnlich nach Roth hin aus, aber da die Umkehrung weniger verbreitert ist, als die hellen Ränder, so ist der helle Rand auf der Verschiebungsseite breiter, als auf der anderen. Ein Beispiel dafür giebt die Figur 3 auf Tafel I, welche die stärker nach Violett verbreiterte Quecksilberlinie bei 2532 zeigt. In solchem Fall ist eine genaue Bestimmung der Wellenlänge ausgeschlossen: wenn man die Mitte der Umkehrung misst, würde man hier zu kleine Wellenlängen, sonst gewöhnlich zu grosse erhalten; aber das Aussehen der Linie warnt in solchem Falle.

Figur 4 der Tafel II enthält wieder die D-Linien, aussergewöhnlich stark verbreitert (über 100 A. E.) und sehr breit umgekehrt. Die schwächere Linie D_1 ist dabei doppelt umgekehrt, indem ihre Mitte wieder eine dunkle Linie (im Negativ) enthält, und diese zeigt an, dass die Verbreiterung sowohl der hellen, als der umgekehrten Linie unsymmetrisch war, dass die Selbstumkehr nach Violett verbreitert ist, so dass, wenn man die Mitte als Lage der Linie betrachtete, man eine falsche Wellenlänge erhalten würde. Die Nähe der Linie D_2 verhindert hier, der Linie D_1 ohne Weiteres den unsymmetrischen Character anzusehen.

In Fig. 5 der Tafel II, die durch ein Versehen abweichend von den übrigen Figuren so orientirt ist, dass die kürzeren Wellenlängen rechts liegen,

---

1) Ich nenne hier nur: W. Hankel, Ueber die Absorption des Lichtes in den eigenen Flammen. Ber. Sächs. Ges. d. W. 1871, p. 307—308. — J. N. Lockyer, Note on some phenomena attending the reversal of lines. Proc. Roy. Soc. **28**. p. 428—432 (1879). — W. Dietrich, Ueber das Verhältniss der Intensitäten der beiden Natriumlinien. Wiedem. Ann. **12**. p. 519—526 (1881). Das Intensitätsverhältniss wird hier zu 1.60 angegeben, was wohl zu gross ist. — A. Cortie, Bands observed in the spectra of sun-spots at Stonyhurst Observatory. Monthly Not. **47**. p. 19—22 (1886). — H. A. Rowland giebt im Sonnenspectrum die Breite von D_1 zu 0.160 A. E., die von D_2 zu 0.175 A. E. an. Astrophys. J. **2**. p. 368 (1895).

sieht man die doppelt umgekehrte Linie 4607 von Sr, daneben die breit umgekehrte und stärker nach Roth verbreiterte Linie 4602 des Li.

Der extremste Fall unsymmetrischer Verbreiterung ist der, wo die Linie sich überhaupt nur nach einer Seite hin verbreitert, und dieser Fall kann der Messung sehr grosse Schwierigkeit verursachen. Wird eine solche Linie umgekehrt, so reicht auf der nicht verbreiterten Seite die Umkehrung grade so weit, wie die helle Linie, d. h. die eigentliche helle Linie verschwindet ganz und es bleibt nur der eine verbreiterte Rand übrig. Während also bei der symmetrischen Verbreiterung und Umkehrung eine dunkle Linie mit zwei gleichmässigen hellen Rändern entsteht, bei der schwach unsymmetrischen Linie ein dunkle Linie mit zwei ungleich breiten hellen Rändern, so dass man doch das Vorliegen einer Umkehrung noch deutlich erkennt, ist bei nur einseitiger Verbreiterung jede Andeutung einer Umkehrung verschwunden, wenigstens, wenn kein continuirlicher Grund vorhanden ist, gegen den sich die Umkehrung hell abhebt, und man hält den einen übrig gebliebenen verbreiterten Rand für die Linie. Man denke sich in Figur 3 der Tafel I den rechten dunkeln Rand noch wesentlich heller, so würde man den allein übrigen linken Rand für eine nach Violett verbreiterte Linie halten, und wenn man daraus die Wellenlänge bestimmen wollte, sehr falsche Resultate, oder anders ausgedrückt, eine starke Verschiebung der Linie ableiten. Besonders auffallend ist mir diese Erscheinung bei einigen Linien des Magnesiums und Calciums entgegengetreten: bei der mit Runge gemeinsamen Publication der Spectra von Mg und Ca habe ich in der That den linken Rand von mehreren Linien für die eigentliche Linie gehalten, ohne zu ahnen, dass ich eine umgekehrte Linie vor mir hatte. Es fielen uns damals zwar die grossen Differenzen gegen die Angaben von Rowland, welche über 0.1 A. E. betragen, auf, allein wir konnten sie nicht erklären, und erst sehr viel später erhielt ich zufällig eine Photographie, auf der wenigstens Spuren des anderen Randes sichtbar waren, und die damit auf die Erklärung führte. Eder und Valenta[1]) haben diese Erscheinung bei Ca näher studirt und sind zu denselben Resultaten gelangt. Sie haben eine Photographie veröffentlicht, die ich Dank der liebenswürdigen Unterstützung von Prof. Eder hier auf Tafel III reproduciren kann:

Man sieht in starker Vergrösserung drei Ca-Linien, bei 3159, 3179 und 3181. Im unteren Streif sind die beiden ersten erheblich verbreitert, aber nur nach Roth hin, der linke Rand ist ganz scharf geblieben. Die dritte, viel schwächere Linie ist noch scharf. In dem darüber liegenden Streif ist die Verbreiterung erheblich gewachsen, bei den beiden ersten Linien auch sehr deutlich nach kürzeren Wellenlängen, bei der dritten aber kaum bemerkbar; alle drei sind jetzt umgekehrt. Die dritte Linie ist hier also fast frei von einem linken Rande; auf dieser Aufnahme sind die Umkehrungen, wie auch Eder und Valenta sagen, ungewöhnlich stark, d. h. hell, so dass man

1) J. M. Eder und E. Valenta, Ueber das Funkenspectrum des Calciums und Lithiums und seine Verbreiterungs- und Umkehrungserscheinungen. Wien. Denkschr. 67 (1898).

hier sofort erkennt, dass man es bei 3181 mit einer Umkehrung zu thun hat. Denkt man sich aber die helle Linie etwas dunkler, wie es gewöhnlich der Fall ist, so kommt man sehr leicht dazu, 3181 oben für eine Linie von dem Character wie 3179 im unteren Streif zu halten und den dunklen Rand als Ort der Linie zu messen.

Es ist noch ein dritter Streif vorhanden, der sehr wenig Ca entspricht; er ist in der Reproduction so schwach, dass man nur 3179 als fast scharfe Linie sieht.

Die Figur zeigt aber sehr schön, dass die Linie scharf, einseitig verbreitert, beiderseitig verbreitert und umgekehrt an derselben Stelle bleibt, Verschiebungen durch die Dichte des Ca-Dampfes also nicht eintreten.

Diese Linien sind grade solche, an denen Exner und Haschek Verschiebungen im Funken constatirt haben wollen. Man wird nach Allem, was ich hier über die Messung der unsymmetrisch verbreiterten und namentlich solcher umgekehrten Linien ausgeführt habe, zugeben müssen, dass Angaben über Verschiebungen stets mit Misstrauen aufzunehmen sind. Für die Astrophysik ist es eine Lebensfrage, ob die Spectrallinien sich wirklich verschieben können. Wäre es der Fall, so würde die Bestimmung der Geschwindigkeit der Fixsterne unmöglich. Aber nach meiner Erfahrung sind solche Bedenken unnöthig, die Wellenlängen in den Bogenspectren sind constant, wenn man richtig misst. Darauf deutet auch der Umstand, dass bei sehr genauen Messungen verschiedene Beobachter, die doch gewiss unter verschiedenen Bedingungen arbeiten, die gleichen Werthe erhalten; ich weise z. B. darauf hin, dass in den Messungen von Rowland und mir über die Spectren des Pd und Os mehr als die Hälfte aller Linien kleinere Abweichungen haben, als 0.005 A. E. Das widerlegt offenbar die von Haschek[1]) geäusserte Ansicht, die Wellenlängen seien so variabel, dass es keinen Zweck habe, sie genauer, als auf 0.02 A. E. zu messen.

262. Ich schliesse damit die Betrachtungen über das Aussehen der Spectrallinien. Ich bin mir wohl bewusst, dass sie ungebührlich kurz und dürftig sind; allein über diesen wichtigen Punkt ist noch zu wenig veröffentlicht. Ich hoffe, dass die wenigen Bemerkungen, die ich machen konnte, in manchen Fällen zu weiteren Beobachtungen anregen werden, und dass ich so zu dem Ausbau des Gebietes mit beigetragen habe.

In verschiedenen Abhandlungen finden sich noch zerstreute und isolirt stehende Angaben über Breite und Helligkeit einiger Linien, oder auch über ihr Aussehen, die sich meist auf Fraunhofersche Linien beziehen. Ich will zum Schluss einige solcher Arbeiten anführen:

A. Gouy, Du pouvoir émissif des flammes colorés. C. R. **88**. p. 418—421 (1879); enthält Messungen über Helligkeit und Breite einiger weniger Spectrallinien.

---

1) E. Haschek, Die Berechnung des Funkendruckes aus Linienverschiebungen. Wien. Ber. **110**, II. p. 181—203 (1901), siehe p. 202.

L. Thollon, Dessin du spectre solaire. C. R. **88**. p. 1305—1307 (1879). Enthält eine Klassificirung der Fraunhofer schen Linien nach ihrem Aussehen.

A. Gouy, Mesure de l'intensité de quelques raies obscures du spectre solaire. C. R. **91**. p. 383 (1880).

K. Vierodt, Die Photometrie der Fraunhoferschen Linien. Wiedem. Ann. **13**. p. 338—346 (1881).

H. A. Rowland giebt in seinem Verzeichniss der Fraunhoferschen Linien einige wenige Notizen, z. B. dass C eine Breite von 0.963 A. E. habe, F eine solche von 0.750 A. E.

L. E. Jewell, The wave-length of H_δ and the appearance of the solar spectrum near the hydrogen lines. Astrophys. J. **9**. p. 211—213 (1899).

KAPITEL VII.

DAS DOPPLERSCHE PRINCIP.

Von Dr. **H. Konen** in Bonn.

---

263. In den letzten Kapiteln sind die Wirkungen besprochen worden, die Druck, Dichte und Temperatur auf die spectralen Erscheinungen ausüben. Es erübrigt nunmehr noch den Einfluss zu beschreiben, den die Bewegung, sei es der Lichtquelle, sei es des Spectralapparates auf das beobachtete Spectrum hat.

Wir können hier vier Klassen von Erscheinungen unterscheiden:

1. Aenderungen der wahren oder scheinbaren Richtung des Lichtes.

2. Ist die Möglichkeit ins Auge zu fassen, dass durch die Bewegung eines strahlenden Körpers secundäre Aetherstörungen, wie Aenderungen der Emission und Absorption eintreten [1]).

3. Aenderungen der Lichtintensität.

4. Aenderungen der Wellenlänge.

Der erste Punkt umfasst die Erscheinungen der Aberration und ist in practischer Hinsicht nur für den Astronomen von Bedeutung. In theoretischer Beziehung beeinflusst er freilich jede Darstellung der optischen Erscheinungen für bewegte Körper in maassgebender Weise und wird so indirect auch für die Theorie der Wirkungen der Bewegung auf das Spectrum einer Lichtquelle bedeutungsvoll.

Die Punkte 2 und 3 sind bisher rein hypothetisch, und es ist noch nicht gelungen, Erscheinungen der bezeichneten Art experimentell nachzuweisen.

So bleibt allein die vierte Klasse, deren Inhalt umfasst wird durch das Dopplersche Princip.

ERSTER ABSCHNITT.

Geschichte des Dopplerschen Princips.

264. Christian Doppler kommt das Verdienst zu, den gegenwärtig auch über den Bereich der Astrophysik hinaus so bedeutsamen Satz entdeckt und klar ausgesprochen zu haben, dass die Tonhöhe, resp. Farbe einer Wellenbewegung von der Bewegung der Quelle sowohl als des Beobachters abhängt.

Allerdings sind schon andere vor Doppler der Entdeckung scheinbar ziemlich nahe gekommen, wie uns das ja auch sonst in der Geschichte der Spectralanalyse so häufig begegnet.

---

1) H. A. Lorentz, Die Fragen, welche die translatorische Bewegung des Lichtäthers betreffen. Verh. d. Ges. d. Naturf. u. Aerzte. **70.** 2. Theil. p. 56. Leipzig 1899.

So findet sich in einer 1784 erschienenen Abhandlung Michells[1]) eine Bemerkung, die uns, wie Huggins[2]) meint, heute unwillkürlich an das Dopplersche Princip erinnert. Der Autor sagt: mit einem Prisma „we might be able to discover considerably less diminutions in the velocity of light as perhaps a hundreth, a two hundreth, a five hundreth, or even a thousandth part of the whole ...“ und daraus könne man die relative Masse der Doppelsterne bestimmen.

Sieht man sich jedoch den Zusammenhang an und nimmt die anderen Schriften desselben Verfassers hinzu[3]), so bleibt von der scheinbaren Aehnlichkeit nichts mehr übrig. Michell steht selbstverständlich auf dem Boden der Emissionstheorie und nimmt nun an, die Masse der strahlenden Sterne ziehe die Lichtparticel an und vermindere so ihre Geschwindigkeit. „The diminution of the velocity of light in case it should be found to take place in any of the fixed stars, is the principal phaenomenon whence it is proposed to discover their distance.“

Beobachte man Doppelsterne mit einem achromatischen Prisma, so müsse man also eine Vergrösserung oder Verkleinerung ihres scheinbaren Winkels bekommen.

Endlich könne man auch ein Urtheil über die Masse der Sterne gewinnen: „If such a diminution of the velocity of light, as that above supposed should be found really to take place in consequence of its gravitation towards the bodies from whence it is emitted, and there should be several of the fixed stars large enough, to make it sufficiently sensible, a set of observations upon this subject might probably give us some considerable information with regard to many circumstances of that part of the universe which is visible to us. The quantity of matter contained in many of the fixed stars might from hence be judged of with a great degree of probability ...“

Es sind, wie man sieht, fast dieselben Gegenstände wie bei Doppler, Lichtbrechung, Lichtgeschwindigkeit, Doppelsterne u. s. w., allein sonst ist auch keine Spur von Aehnlichkeit und vor Allem der wichtigste Punkt fehlt vollständig: Die Bewegung der Sterne selbst wird überhaupt nicht erwähnt.

265. Mit etwas mehr Berechtigung schon kann man Biot in Vergleich ziehen, der fast fünfzig Jahre später in einer Arbeit, wo er die Absorption

1) J. Michell, On the means of discovering the distance, magnitude ect. of the fixed stars, in consequence of the diminution of the velocity of their light, in case such a diminution should be found to take place in any of them, and such other data should be produced from observations, as would be farther necessary for that purpose. Phil. Trans. **74.** p. 35—57 (1784).

2) W. Huggins, On the spectrum of the Great Nebula in Orion and on the motions of some stars towards or from the earth. Proc. Roy. Soc. **20.** p. 379—394 (1872). — Phil. Mag. (4) **45.** p. 133—147 (1873), § 2 Anmerkung.

3) J. Michell, An inquiry into the probable parallax, and magnitude of the fixed stars from the quantity of light, which they afford us on the particular circumstances of their situation. Phil. Trans. **57**, I. p. 234—264 (1767). Man vergl. p. 262, wo Michell seine Anschauung über die Emission der Sterne entwickelt und daraus die Scintillation erklärt.

des Lichtes im Meerwasser bespricht, gelegentlich bemerkt[1]): „. . . Mais cette inégale aptitude n'a rien que de très concevable, quand il est reconnu que ce que nous appelons lumière n'est qu'un élément particulier de la radiation totale émanée des corps que nous voyons lumineux. D'après les observations que M. Arago a faites sur les rayons venant des étoiles situées dans l'écliptique et vers lesquelles la terre marche, ou dont elle s'éloigne, une altération de 0.0001 en plus ou en moins dans leur vitesse propre suffit pour leur ôter la faculté de produire la vision dans nos yeux; et la même altération de vitesse transporte cette faculté à d'autres rayons qui ne la possédaient pas auparavant."

Guillaume[2]) ist der Meinung, Biot müsse hier wenigstens eine Intuition gehabt haben, und er beruft sich gegenüber der ausserordentlichen Ueberschätzung des Effectes seitens Biot darauf, dass Doppler in der optischen Anwendung seines Principes nicht weniger weit von der Wahrheit entfernt geblieben sei. In der That lässt der citirte Ausspruch in seiner Isolirung zwischen durchaus fremdartigen Auseinandersetzungen eine solche Deutung zu; indes zeigt andererseits seine Vereinzelung aufs deutlichste, dass sich Biot keinenfalls der Wichtigkeit oder auch nur des Umfangs seiner Bemerkung klar bewusst war.

Eine gelegentliche Beobachtung, die der ältere Seebeck beim Vorbeifahren eines Schlittens über das tiefer werden des Tones im Moment des Passirens machte, und die er in seinen Excerpten niederlegte, blieb dort vergraben.[3])

266. So ist Doppler[4]) der erste, der, im Jahre 1842, auf Grund theoretischer Ueberlegungen den nach ihm benannten Satz ausspricht.[5]). Er nimmt

---

1) Ch. Biot, Remarques sur quelques points de la théorie des radiations en réponse à une lettre de M. E. Becquerel. C. R. **9**. p. 719—726 (1839).

2) Ch. Guillaume, Application du principe de Doppler à l'énergie des radiations. J. de Phys. (3) **4**. p. 24—29 (1895).

3) Nach Angabe des jüngeren Seebeck: A. Seebeck, Repertorium der Physik. Eine Zusammenstellung der neueren Fortschritte dieser Wissenschaft. Herausgeg. von Dove **8**. p. 86—92. Berlin 1849 bei Veit.

4) Einen Lebensabriss von Chr. Doppler findet man in einem Aufsatz von J. Scheiner (Himmel und Erde. (6) **8**. [1896]). Daselbst, wie an zahlreichen anderen Stellen, auch mehr oder weniger ausführliche Darstellungen der älteren Geschichte des Dopplerschen Principes. Wir nennen nur die sehr einseitige und voreingenommene von van der Willigen (Sur la fausseté de la proposition, que la réfraction des rayons lumineux est modifieé par le mouvement de la source lumineuse et du prisme. Arch. Mus. Teyler. **3**. p. 305—376 [1874]); ferner die Darstellungen von P. Volpicelli (Formula generale per la variazioni del tono prodotto dal moto del corpo sonoro e dell' ascoltatore: corollari di questa formula e considerazioni sul modo, col quale credesi potersi spiegare lo spostamento delle righe di Fraunhofer nello spettro del sole a motivo del suo moto rotatorio. Atti. Acc. Linc. **23**. p. 232—244 [1870]) und von N. C. Dunér (Recherches sur la rotation du soleil. Act. Soc. Sci. Upsala (3) **4**. p. 1—75 [1891]).

5) Chr. Doppler, Ueber das farbige Licht der Doppelsterne und einiger anderer Gestirne des Himmels. Versuch einer das Bradleysche Aberrationstheorem als integrirenden Theil in sich schliessenden allgemeinen Theorie. Abh. Böhm. Ges. d. W. (2) **5**. p. 465-482 Jahrgang 1841—42 (1843). — Auch separat bei Borrosch und André. Prag 1843.

dabei an, die Lichtwellen seien longitudinal, und es scheint, als ob er geglaubt habe, seine Theorie lasse sich nur auf dieser Grundlage beweisen.

Doppler geht davon aus, dass Farbe und Intensität einer Lichtempfindung, sowie Tonhöhe und Stärke eines Schalles nur von subjectiven Bedingungen, nicht aber von dem objectiven Sachverhalte abhänge. Das Schiff, das sich den Wellen entgegen bewege, werde in derselben Zeit von einer grösseren Anzahl und viel heftigeren Wellenschlägen getroffen, als ein ruhendes. Was aber von den Wasserwellen gelte, „warum dürfte dieses nicht mit den nöthigen Motificationen auch von den Luft- und Aetherwellen angenommen werden?“ Dann folgt eine elementare Ableitung der den Einfluss der Geschwindigkeit darstellenden Formeln, die wir im folgenden wörtlich beifügen, da sie vielfach missverstanden und lebhaft bekämpft wurde.

Nachdem Doppler bemerkt hat, nur die in die Verbindungslinie

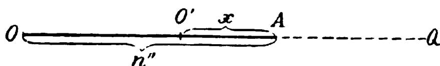


Fig. 29.

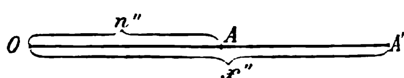


Fig. 30.

von Beobachter und Licht- oder Schallquelle fallende Geschwindigkeitscomponente komme in Betracht, und nachdem zwei Fälle unterschieden sind, je nachdem der Beobachter oder die Quelle sich bewegt, fährt er fort:

„Fall 1. Es heisse die Geschwindigkeit, mit welcher die Wellen fortgepflanzt werden, a, und O und A (Fig. 29 und 30) bedeute Anfang und Ende einer Welle, Q dagegen die entfernte Quelle derselben; ferner n die Anzahl Secunden, die eine Welle nöthig hat, um von A nach O zu kommen, d. h. um eine Wellenlänge zu durchlaufen, und x'' die Zeit, die sie braucht, um den

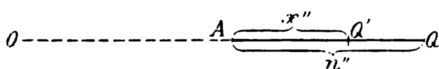


Fig. 31.

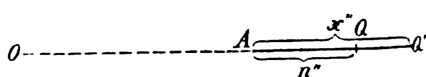


Fig. 32.

gegen oder von A sich bewegenden Beobachter O zu erreichen. Man hat daher für den Fall der Annäherung sowohl wie der Entfernung des Beobachters von oder an die Quelle, wegen

$$a x'' \pm \alpha x (!) = a n'' (!);\ 1,\ x'' = \frac{a n}{a \pm \alpha};\ \text{oder auch}\ \alpha = \pm \left(1 - \frac{n''}{x''}\right) \alpha.$$

Fall 2. Wenn dagegen der Beobachter unbeweglich ist, die Quelle sich dagegen mit der Geschwindigkeit α zu oder von dem Beobachter bewegt: so hat man vor Allem den Einfluss dieser Bewegung auf die der Quelle nächste Welle zu berücksichtigen, da die einzelnen entstandenen Wellen, wie Fig. 31 und 32 veranschaulicht, in völlig unveränderter Weise bis zum entfernten Beobachter in O fortgepflanzt werden. Während daher die erste Welle von Q nach A gelangt, wobei sie einen Weg gleich an durchläuft, ist die Quelle Q selbst nach Q' gekommen, wobei sie einen Weg gleich αn macht, und die zweite Welle braucht nur noch ebenso viele Zeit, als zum Durchlaufen der entsprechenden Wellenlänge O'A nöthig ist. Man hat daher für beide Fälle, wegen

$$a n'' \mp \alpha n'' = a x'',\ 2,\ x = \left(\frac{Q \mp \alpha}{a}\right) n;\ \text{oder auch}\ \alpha = \pm \left(\frac{x}{n} - 1\right) a.$$

Aus der Verschiedenheit der beiden Formeln (1) und (2) ersieht man, dass es keineswegs selbst unter sonst gleichen Umständen einerlei ist, ob der Beobachter oder die Wellenquelle sich bewegt.“

267. Man wird zugeben, dass diese Ableitung Dopplers mit ihrem Durcheinander von Buchstaben und ihren wunderlichen Figuren zwar zum Ziele führt, indes noch recht unvollkommen ist, und dass sie in der That missverstanden werden kann. Der Hauptanstoss wurde jedoch, wie noch weiterhin zu besprechen sein wird, daran genommen, dass Doppler die Wellen hier stillschweigend wie momentane Stösse behandelt und auf die Mechanik der Schwingungen und die Wechselbeziehungen zwischen dem schwingenden Körper und dem umgebenden Medium gar nicht eingeht. Darin ist indes Doppler entschieden Unrecht geschehen. Im Gegentheil wird man in dem wenn auch unbeabsichtigten Beiseitelassen aller speciellen und insbesondere mechanischen Vorstellungen einen wesentlichen Vorzug der Dopplerschen Betrachtung erblicken müssen, die den rein kinematischen Character des Principes hervortreten lässt, sobald man nur statt Stoss etwa Periode setzt.

268. Doppler discutirt nun weiterhin besondere Grenzfälle seiner Formeln, ohne Bedenken zu äussern, ob die letzteren noch anwendbar sind, wenn α dem Werthe von a nahe kommt, und wendet dann seine Theorie auf das Licht an. Hierbei begeht er indes sogleich einen sonderbaren Fehler. Während er nämlich richtig die Geschwindigkeit berechnet, die sämmtliche Strahlen des sichtbaren Spectrums entweder in unsichtbares ultrarothes oder in unsichtbares ultraviolettes Licht verwandeln würde, berücksichtigt er gar nicht, dass im Allgemeinen auch schon vorher ultrarothes und ultraviolettes Licht im Spectrum vorhanden war, und dass an dem einen Ende Strahlen in den Bereich der Sichtbarkeit eintreten müssen, wenn am anderen Ende Strahlen unsichtbar werden, so dass allenfalls nur eine Intensitätsänderung eintreten kann.

So resultirt denn für Doppler aus der Bewegung eine Farbänderung auch der weissen Sterne mit continuirlichem Spectrum. Auf dieser falschen Grundlage baut er weiter, erörtert, wie man aus der Färbung die Geschwindigkeiten ermitteln könne, und meint dann — characteristisch genug — wenn wirklich eine Farbänderung entsprechend seiner Theorie beobachtet werden sollte, „so würde dieses hinwieder für die Richtigkeit der hier aufgestellten Theorie und weiter zurück sogar für das Stattfinden der Longitudinalschwingungen ein sehr beachtenswerthes und gewichtiges Zeugniss ablegen.“

Endlich wendet Doppler seine Theorie an auf die Erklärung der Farben und des Farbwechsels der Doppelsterne, des Intensitätswechsels der veränderlichen Sterne und der Vertheilung der farbigen Sterne am Himmel, indem er dabei in passender Weise verschiedene Bewegungen der Sterne selbst sowie der Erde und der Sonne im Raume heranzieht, ohne Anstoss zu nehmen an der Grösse der Geschwindigkeiten, die hierzu erforderlich sind.

269. In den nächsten Jahren wurde die Arbeit Dopplers zunächst in mehreren Tagesblättern und Repertorien[1]) besprochen, ohne dass man Wesentliches auszusetzen gehabt hätte. Auch Bolzano[2]) zeigte nur, dass Doppler irre, wenn er meine, dass die Hypothese transversaler Schwingungen seine Theorie umstossen werde. Ja, Sestini[3]) stellte sogar eine lange Reihe von Beobachtungen über die Vertheilung der farbigen Sterne und über die Aenderungen ihrer Farbe an, aus denen er glaubte, die Dopplersche Theorie bestätigen zu können.[4])

270. Mittlerweile veröffentlichte Doppler eine Reihe weiterer Abhandlungen, die wir hier kurz anführen wollen, da sie mit der ersten Arbeit und unter sich in engem Zusammenhange stehen und von der weiteren Entwickelung der ersten Theorie unberührt blieben. Zuerst[5]) behandelt Doppler die Ablenkung, resp. Dispersion eines Lichtstrahls, die durch Rotation des von ihm durchlaufenen Mediums hervorgerufen werden soll, ein Gegenstand, zu dem er später nochmals zurückkehrt.[6]) Er entwirft dann auch einen Apparat um mit Hülfe der erwähnten Erscheinung ganz geringe Winkelabweichungen eines Lichtstrahls zu messen. Weiterhin[7]) kritisirt er die bis dahin aufgestellten Aberrationstheorien. Dann[8]) leitet er Formeln ab für die Intensitätsände-

---

1) Z. B. Gersdorfs Repertorium **3**. p. 107f. (1843).* K. Kreil, Ueber Dopplers Erklärung des farbigen Lichtes der Doppelsterne und einiger anderer Gestirne. Astronomisch-meteorologisches Jahrbuch für Prag (1844)*. Oesterreichische Blätter für Literatur und Kunst. p. 15, 115 (1844)*. Stuttgarter Morgenblatt Nr. 51 (1844)*.

2) B. Bolzano, Ein paar Bemerkungen über die neue Theorie in Herrn Prof. Chr. Dopplers Schrift „Ueber das farbige Licht der Doppelsterne u. s. w." Pogg. Ann. **60**. p. 83—88 (1843).

3) Benodetto Sestini, Memoria sopra i colori delle stelle del catalogo di Baily, osservati dal P. Ben. Sestini. Roma 1845*. — Memoria seconda intorno ai colori delle stelle del catalogo di Baily, osservati dal. P. Ben. Sestini. Roma 1847*. — Ebenso Astronomical Journal. **1**. p. 88—90. Cambridge 1850.

4) Hierzu Ch. Doppler, Einige weitere Mittheilungen und Bemerkungen, meine Theorie des farbigen Lichtes der Doppelsterne betreffend. Pogg. Ann. **81**. p. 270—275 (1850). — Mittheilungen und Bemerkungen über die Theorie des farbigen Lichtes der Doppelsterne. Wien. Ber. **5**. p. 154—159 (1850). — Weitere Mittheilungen, meine Theorie des farbigen Lichtes der Doppelsterne betreffend. Wien. Ber. **8**. p. 91—97 (1852), auch Pogg. Ann. **86**. p. 371—378 (1852).

5) Chr. Doppler, Ueber eine neue, bei jeder Rotation des Fortpflanzungsmittels sich einstellende Ablenkung der Licht- und Schallstrahlen. Abh. Böhm. Ges. d. W. (5) **3**. p. 417—431 (1843—44).

6) Chr. Doppler, Drei Abhandlungen auf dem Gebiete der Wellenlehre nebst Anwendungen auf die Acustik, Optik und Astronomie. Nr. 2. Ueber eine vom Zerstreuungsvermögen des Fortpflanzungsmittels völlig unabhängige rotatorische Dispersion des Lichtes, nebst gelegentlichen Bemerkungen zur rotatorischen Brechung. Nr. 3. Ueber eine Vorrichtung, mittelst deren sich jede noch so geringe Ablenkung eines Lichtstrahls von seiner geradlinigen Bahn wahrnehmen und messen lässt, nebst Hinweisung auf solche Fälle, wo derartige Ablenkung vielleicht statthaben dürfte. Abh. Böhm. Ges. d. W. (5) **4**. p. 508—523 (1845—46).

7) Chr. Doppler, Ueber die bisherigen Erklärungsversuche des Aberrationsphänomens. Abh. Böhm. Ges. d. W. (5) **3**. p. 749—764 (1843—44).

8) Chr. Doppler, Drei Abhandlungen aus dem Gebiet der Wellenlehre u. s. w. Nr. 1. Methode, die Geschwindigkeit mit der die Luftmolecel beim Schalle schwingen, zu bestimmen. Abh. Böhm. Ges. d. W. (5) **4**. p. 497—508 (1845—46). Es ist merkwürdig, dass Doppler an

rungen des Schalles bei einer Bewegung, Formeln, die er auch auf das Licht ausdehnt und mit Hülfe deren er hofft, den Abstand und die Bewegungsgrösse der tönenden oder leuchtenden Körper bestimmen zu können. Im speciellen wird diese Theorie auf die Fixsterne angewendet[1]) und der Versuch gemacht, die absolute Entfernung der letzteren zu berechnen; da die Formeln, die in recht naiver Weise abgeleitet werden, für Transversalwellen und Longitudinalwellen verschieden ausfallen, meint Doppler, es sei vielleicht möglich, auf diesem Wege eine Entscheidung zwischen den beiden Annahmen zu treffen. Zuletzt[2]) wird auch der Einfluss der Bewegung des Fortpflanzungsmittels auf die Licht- und Schallwellen untersucht. Doppler findet im Falle die Wellen langsamer gehen, als das Medium: „dass weder die Tonhöhe, noch die Farbe durch Luft- und Aetherströmungen, in welcher Richtung sie auch stattfinden mögen, irgend eine Aenderung erleiden"; die Richtung und die Intensität der Strahlen variirt indes. Wir werden bei Gelegenheit des Streites mit Petzval noch hierauf zurückzukommen haben.

Die ganze Reihe der soeben angeführten Arbeiten Dopplers, von denen Bolzano[3]) eine Uebersicht gab, enthält neben einer Menge geistreicher Einfälle, von denen manche vielleicht nicht ganz werthlos sind, eine ebensolche Zahl von Unklarheiten und naiven Fehlern, wie denn die erste Arbeit aus dem Jahre 1842 auch für die folgenden characteristisch ist.

271. Einen wesentlichen Fortschritt über Doppler hinaus brachte eine Arbeit von Buys Ballot[4]), der Versuche auf der Niederländischen Eisenbahn anstellte. Es wurde die Tonhöhe von Instrumenten bestimmt, die sich auf einer schnell fahrenden Locomotive befanden. Dabei zeigte sich eine gute Uebereinstimmnng mit dem Dopplerschen Princip im allgemeinen auch in quantitativer Beziehung. Gegen die Anwendungen jedoch, die Doppler auf die Optik gemacht hatte, erhob Buys Ballot eine Reihe gewichtiger Bedenken. Er vergleicht das weisse Licht mit dem Geräusch und zeigt, wie bei einer etwaigen Verschiebung der Spectralfarben innerhalb des Spectrums, durch die Bewegung, an den Enden des letzteren eine Ergänzung aus dem Bereich der Wellenlängen eintreten muss, die bisher ausserhalb der Grenzen der physio-

dieser Stelle ausführlich erörtert, was eintreten müsse, wenn ein Strahl an einer sich bewegenden Wand reflectirt werde, und dass er die Geschwindigkeiten der Molecel berechnet, ohne doch darauf zu kommen, sein Princip auch auf den Fall der Reflexion anzuwenden.

1) Chr. Doppler, Beiträge zur Fixsternkunde; 3. Theil: Methode, die Geschwindigkeit mit der alle Lichtmolecel bei der Wahrnehmung am Orte des Beobachters schwingen, zu bestimmen. Abh. Böhm. Ges. d. W. (6) **4**. p. 623—647 (1846—47).

2) Chr. Doppler, Ueber den Einfluss der Bewegung des Fortpflanzungsmittels auf die Erscheinungen der Aether-, Luft- und Wasserwellen. Abh. Böhm. Ges. d. W. (5) **5**. p. 293—308 (1847).

3) B. Bolzano, Chr. Doppler's neueste Leistungen auf dem Gebiete der physicalischen Apparatenlehre, Acustik, Optik und optischen Astronomie. Pogg. Ann. **72**. p. 530—555 (1847).

4) Ch. H. Buys Ballot, Acustische Versuche auf der niederländischen Eisenbahn, nebst gelegentlichen Bemerkungen zu der Theorie des Herrn Prof. Doppler. Pogg. Ann. **66**. p. 321—351 (1845), ausführlicher: Nederlandsch Muzykaal Tydschrift Caecilia vom 1. April, 15. Juli und 1. Aug. 1845*.

logischen Wahrnehmbarkeit lagen. Ferner bemerkt er, dass zwar der acustische Beweis auch die Anwendbarkeit der Formeln auf optischem Gebiete wahrscheinlich mache, dass man indess für diese Anwendbarkeit einen experimentellen Beweis erbringen müsse. Endlich bezweifelt er die Existenz solch bedeutender Sterngeschwindigkeiten, wie sie Doppler annehmen musste, und ebenso die Thatsächlichkeit der Farben der Doppelsterne und ihrer Aenderungen, wie sie Sestini zu finden glaubte. Er weist bei dieser Gelegenheit darauf hin, dass eine genauere Untersuchung der Fraunhoferschen Spectra möglicherweise doch Unterschiede zeigen werde; allein er scheint dabei mehr an Intensitätsunterschiede gedacht zu haben, die Erkenntniss, dass die Fraunhoferschen Linien sich verschieben müssen, blieb Fizeau vorbehalten.

272. Doppler erkannte die Kritik Buys Ballots nicht an.[1]) Seine Erwiderung hat freilich wenig Gewicht. Gegen den Haupteinwurf Buys Ballots, die Ergänzung des Spectrums aus dem Ultraroth oder dem Ultraviolett, entgegnet er, der Einwand treffe nur auf vollkommen weisses, d. h. aus allen Farben zusammengesetztes Licht zu; sobald eine Farbe überwiege, der Stern also gefärbt sei, müsse mit der Bewegung eine Aenderung eintreten. Hat Doppler hierin nicht ganz Unrecht, so thut er den Thatsachen Gewalt an, wenn er weiterhin behauptet, das Ultraroth und das Ultraviolett besässen nicht die nöthige Intensität, um einen wirksamen Einfluss zu üben.

In derselben Arbeit erweitert Doppler indes noch seine Theorie, indem er seine Formeln auch auf den Fall der gleichzeitigen Bewegung von Quelle und Beobachter, sowie einer beliebig zusammengesetzten Bewegung ausdehnt und erneut hervorhebt, dass es einen Unterschied ergebe, ob man die absolute oder relative Bewegung einführe. Die Bemerkung Moessards[2]) ist also nicht neu.

Die Versuche Buys Ballots, die durch Scott Russel[3]) wiederholt und deren Resultat von ihm und anderen, z. B. Montigny[4]) bestätigt wurden, verhalfen der neuen Theorie zu grösserer Verbreitung und grösserem Ansehen. Allein sie war einstweilen doch mehr von acustischer Bedeutung.

273. Schon im Jahre 1848 that indes Fizeau den scheinbar so nahe liegenden Schritt, der das Dopplersche Princip auch für die Optik fruchtbar machte; er fasste die Verschiebung nicht des ganzen Spectrums, sondern seiner Lücken, der Fraunhoferschen Linien ins Auge.[5]) Es scheint, dass er dabei die Arbeiten Dopplers nicht gekannt hat. Wenigstens erwähnt er nur eine

1) Chr. Doppler, Bemerkungen zu meiner Theorie des farbigen Lichtes der Doppelsterne u. s. w. mit vorzüglicher Rücksicht auf die von Herrn Dr. Ballot zu Utrecht dagegen erhobenen Bedenken. Pogg. Ann. **68**. p. 1—35 (1846).

2) Moessard, Sur la méthode de Doppler-Fizeau. C. R. **114**. p. 1471–1473 (1892).

3) Scott Russel, Rep. Brit. Ass. 1848. Auszug in Moigno, Repertoire d'optique moderne. Bd. III. p. 1185—1197. Paris 1850.

4) M. Ch. Montigny, Note sur un phénomène d'acoustique. Bull. Acad. Roy. Brux. (2) **15**. p. 379—380 (1848).

5) H. Fizeau, Des effets du mouvement sur le ton des vibrations sonores et sur la longueur d'ondes des rayons de lumière. Ann. chim. et phys. (4) **19**. p. 211—221 (1870), Vortrag, gehalten am 12. Dec. 1848 in der Société Philomathique.

Beobachtung Babinets, dem es aufgefallen war, dass das pfeifende Geräusch vorbeifliegender Flintenkugeln verschieden hoch ist bei der Annäherung der Kugeln, wie bei ihrer Entfernung; ausserdem nennt er Scott Russel. Letzterer verschweigt aber gänzlich den Namen Dopplers, worüber dieser sich später bitter beklagte.[1]) So ist es wohl möglich, dass Fizeau die Dopplerschen Arbeiten ganz übersehen hat. Jedenfalls aber geht er weit über dieselben hinaus.

Er weisst zuerst darauf hin, dass die Theorie nur gelte, wenn das Medium im ganzen gegen den schwingenden Körper in Ruhe bleibe; er zeigt die Richtigkeit der Theorie mit einem dem Savartschen Rade nachgebildeten Apparate[2]); er giebt endlich die richtige Anwendung auf die Optik. Fizeau vergleicht eine bestimmte Wellenlänge mit einem Tone der Tonleiter und fährt dann fort: „Si l'on suppose un corps lumineux animé d'un mouvement de translation assez rapide pour que sa vitesse soit comparable à celle de la propagation de la lumière, la longueur d'ondulation de tous les rayons élémentaires sera modifiée et deviendra plus courte ou plus longue suivant que la lumière sera reçue dans la direction du mouvement ou dans la direction contraire. Considérée dans le spectre, cette modification se traduira par le phénomène suivant: chaque rayon, en vertu de sa nouvelle longueur d'ondulation, changera de déviation et prendra la place du rayon qui possédait cette même longueur d'ondulation lorsque le corps lumineux était en repos; tous les rayons se remplaceront ainsi les uns les autres, de sorte que les raies ne se trouveront plus aux mêmes places, mais sont tous transportées vers le rouge ou vers le violet, suivant le sens du mouvement du corps lumineux. Les couleurs, au contraire, qui ne paraissent dépendre que de la longueur d'onde n'éprouveront aucun déplacement."

Dann zeigt er, wie man aus einer gemessenen Linienverschiebung die Geschwindigkeiten bestimmen könne, und wendet das Resultat an zur Berechnung der mit einem Prisma infolge der Erdbewegung zu erwartenden Linienververschiebung.

„On remarquera que le résultat ne dépend que de la vitesse du corps lumineux et nullement de sa distance. De semblables observations pourraient donc conduire à des données sur les vitesses propres des astres les plus éloignés, et, dans certains cas, sur leurs distances; pour certaines étoiles doubles, par exemple, dont on connait les éléments et la durée de la révolution, il suffirait de connaître leurs vitesses propres pour pouvoir déterminer leurs distances."

Endlich bespricht Fizeau auch die experimentellen Schwierigkeiten, die sich einer Beobachtung der zu erwartenden kleinen Verschiebung entgegenstellen, Schwierigkeiten, die er jedoch nicht für unüberwindlich hält.

274. Sieht man davon ab, dass Fizeau immer absolute Wellenlängenbestimmungen im Auge hatte und dass die Photographie damals erst in ihren

---

1) Chr. Doppler, Einige weitere Mittheilungen und Bemerkungen meine Theorie des farbigen Lichts der Doppelsterne betreffend. Pogg. Ann. 81. p. 270—275 (1850).

2) Man vergl. § 367.

Anfängen war, so erkennt man in seiner Arbeit mit Bewunderung die Grundzüge alles dessen, was das Dopplersche Princip gegenwärtig so wichtig für die Astrophysik macht.

Nicht ganz mit Unrecht wird daher vielfach, namentlich in Frankreich das Princip Dopplers das Doppler-Fizeausche genannt.[1])

Auch kann man nach dem Vorstehenden E. Mach nicht beistimmen, wenn er für sich in Anspruch nimmt, den ersten klaren Vorschlag zur spectroscopischen Bestimmung der Bewegung gemacht zu haben.[2])

Allerdings brachte die Entdeckung Fizeaus nicht den Nutzen, den sie hätte stiften können, da die vollständige Abhandlung in der sie niedergelegt war, erst 1870 veröffentlicht wurde. Nur ein kurzer Auszug erschien in dem Bulletin der Société Philomathique[3]), vor der Fizeau den Vortrag gehalten hatte. Der Inhalt desselben wurde erst 1850 durch Moignos Repertorium[4]) allgemeiner bekannt, das damals zur Verbreitung der Ergebnisse der neueren Optik ungemein viel beitrug.

Moigno selbst übt freilich an der Dopplerschen Theorie eine übertrieben scharfe Kritik; er nimmt Anstoss an den Grenzfällen der Formeln, wo der Beobachter sich mit Schallgeschwindigkeit bewegt und meint, Fizeau und Doppler hätten jene Formeln falsch interpretirt; die Versuche Buys Ballots bewiesen nichts, da man sich bei verschiedener Stärke leicht über die Tonhöhe täuscht u. s. w.

275. Während dessen hörte man auch in Deutschland nicht auf, sich mit unserem Gegenstande zu beschäftigen. Seebeck[5]) stimmte Dopplers Theorie zu, was die berechnete Wellenlänge anlangt, lehnte jedoch die Ableitungen für die Intensität ab. Nennt man die Maximalgeschwindigkeit des

---

1) Bd. I, Kap. I, p. 53.

2) E. Mach, Beiträge zur Dopplerschen Theorie der Ton- und Farbänderung durch Bewegung. 34 pp. 8°. Prag 1874 bei Calwe, Vorwort. — Neue Versuche zur Prüfung der Dopplerschen Theorie der Ton- und Farbänderungen durch Bewegung. Wien. Ber. **77**, II. p. 299—310 (1878).

3) Es ist mir ebensowenig wie Dunér geglückt, das Bulletin zu erhalten. Dunér (Recherches sur la rotation du soleil. Act. Soc. Sci. Upsala (3) **14**. p. 25 [1891]) giebt an, auch die Bibliothèque Nationale enthalte kein Exemplar jenes Berichtes.

4) F. Moigno, Répertoire d'optique moderne ou analyse complète des travaux modernes relatifs aux phénomènes de la lumière. 3ièm. partie. p. 1197—1203. 8°. Paris 1850 bei A. Franck. Auch Doppler erfuhr nur aus Moignos Repertorium über die Fizausche Arbeit. Dies dürfte vielleicht die von Scheiner (Himmel und Erde. (6) **8**. [1896]) aufgeworfene Frage beantworten, warum Fizeaus Verbesserung von Doppler nicht angenommen und gewürdigt wurde. Denn wenn Moigno auch vollständig berichtet, so ist doch der Hauptpunkt mehr nebensächlich behandelt und es wird von Farbänderungen gesprochen, als ob es sich um Aeusserungen Fizeaus handle.

5) A. Seebeck, Repertorium der Physik. Her. von Dove. **8**. p. 86—92. Berlin 1849 bei Veit. Auch Mädler scheint schon Ende der vierziger Jahre der Dopplerschen Theorie unter Berufung auf die zu geringe Eigenbewegung der Fixsterne widersprochen zu haben; wenigstens antwortete Doppler (Beleuchtung und Widerlegung der von Dr. Mädler in Dorpat gegen meine Theorie des farbigen Lichtes der Doppelsterne erhobene Bedenken. Oestr. Blätter für Kunst und Literatur, 1844?*) Genaueres konnte ich nicht erfahren.

schwingenden Luftmolecels v, die Geschwindigkeit der Schallquelle $\pm b$, den Abstand des Beobachters L, so hatte Doppler, ausgehend von Longitudinalwellen durch einfache Addition der Geschwindigkeiten die Formel $\left(\frac{v \pm b}{L}\right)^2$ als Ausdruck der geänderten Intensität gefunden. Die gleiche Formel sollte dann auch für das Licht gelten.

Seebeck hebt hervor, dass auch für $v = o$ diese Intensität nicht verschwinde; ein gesteigerter Druck werde der ganze Effect sein. Doppler suchte dagegen mit Unrecht seine Formel zu halten.[1])

Auch Fizeau[2]) beschäftigte sich einige Jahre später ohne Zusammenhang mit Doppler mit demselben Gegenstand und gelangte durch eine sehr einfache Ueberlegung zu der Formel

$$J_0\left(1 \pm \frac{2b}{v}\right),$$

die uns noch weiterhin begegnen wird.

276. Eine lebhaftere Discussion erhob sich, als Petzval[3]) sich dem Problem zuwandte. Er giebt an[4]), er sei von der Einfachheit von Dopplers Theorie frappirt gewesen, habe Anwendungen machen wollen und sei dann auf Widersprüche gestossen: man komme zu unendlich hohen Schwingungszahlen und auf Fälle, wo der Körper sich schneller fortbewege, als die von ihm erregte Wellenbewegung. Er habe die hier gebliebene Lücke ausfüllen und auch die Strömung im Medium berücksichtigen wollen. Dann aber seien seine Resultate so sehr anders geworden, dass die Dopplersche Theorie auch nicht mehr als erste Annäherung gelte.

Jedoch wirkte bei Petzval vielleicht ein irriger Gedankengang mit, wie ihn Mach andeutet[5]), die Meinung, man könne die relative Bewegung zweier Körper durch eine Strömung des Mediums zwischen beiden ersetzen. Er denkt sich eine permanente Strömung mit einer Undulation combinirt. Die Integration der allgemeinen Differentialgleichungen, die er zu Grunde legt, ergiebt ihm dann, dass sich über eine mit der Zeit unveränderliche Strömung eine dilatorische Bewegung mit an allen Orten unveränderlicher Schwingungsdauer legen

1) Chr. Doppler, Ueber den Einfluss der Bewegung auf die Intensität der Töne mit vorzüglicher Berücksichtigung der von A. Seebeck dagegen erhobenen Bedenken. Pogg. Ann. **84**. p. 262—267 (1851).

2) H. Fizeau, Idee zur Messung der Umlaufsbewegung der Erde. Pogg. Ann. **92**. p. 652—655 (1854), dazu Cosmos 1. p. 690 (1852).

3) J. Petzval, Ueber ein allgemeines Princip der Undulationslehre: Gesetz von der Erhaltung der Schwingungsdauer. Wien. Ber. **8**, II. p. 134—156 (1852).

4) J. Petzval, Ueber die Unzukömmlichkeiten gewisser populärer Anschauungsweisen in der Undulationstheorie und ihre Unfähigkeit das Princip der Erhaltung der Schwingungsdauer zu ersetzen. Wien. Ber. **9**, II. p. 699—737 (1852).

5) E. Mach, Ueber die Controverse zwischen Doppler und Petzval bezüglich der Aenderung des Tones und der Farbe durch Bewegung. Zs. f. Math. Phys. **6**. p. 121—126 (1861). — Ueber die Aenderung des Tones und der Farbe durch Bewegung. Pogg. Ann. **116**. p. 333—338 (1861). — Ueber die Aenderung des Tones und der Farbe durch Bewegung. Pogg. Ann. **112**. p. 58—76 (1861), auch Wien. Ber. **41**, II. p. 543—560 (1861).

lasse und ebenso, dass eine schwingende Fläche in einem von permanenten Strömungen durchzogenen Medium nur eine Schwingungsweise mit an allen Orten constanter Schwingungsdauer erregen könne.[1])

Aus diesem wichtigen Resultate schliesst Petzval dann irriger Weise, die Dopplersche Ansicht sei falsch.

Mach, mit dessen Arbeiten über diesen Gegenstand wir uns noch zu beschäftigen haben werden, giebt die Richtigkeit der Petzvalschen Betrachtung an sich zu, allein sie treffe, wie er mit Recht ausführt, die von Doppler ins Auge gefassten Erscheinungen gar nicht, da sie nicht die Geschwindigkeit in einem bestimmten Punkte berechne und, statt Quelle und Beobachter gegen einander zu bewegen, beide ruhen lasse und das Medium in Strömung versetze. Petzval zeige damit nur, „dass Wind und Wetter keinen Einfluss üben auf die Tonhöhe.“ In etwas anderer Weise können wir mit Lorentz den Fehler Petzvals kurz darin finden, dass er vergessen habe zu bemerken, dass sein Gesetz nur dann Geltung habe, wenn man die Erscheinungen betrachte als abhängig von den relativen Coordinaten (bezogen auf den bewegten Körper)[2]).

Es mag an dieser Stelle gleich erwähnt werden, dass späterhin häufig Formeln aufgestellt worden sind, die auch den Einfluss einer Strömung des Mittels auf die Tonhöhe oder Farbe einführen. Solche Ableitungen haben z. B. Everett und Stewart[3]) und später Moessard[4]) und de la Fresnaye[5]) gegeben. Allein der Einfluss des Strömungsgliedes ist von höherer Ordnung und unterliegt den von Petzval entwickelten Bedenken.

277. Doppler und Ettinghausen widersprachen den Ausführungen Petzvals, ohne jedoch genauer auf dieselben einzugehen. Darauf veröffentlichte Petzval eine weitere Abhandlung[6]), in der er einen etwas veränderten Standpunkt einnimmt. Er bleibt jetzt nicht auf dem Boden seines Principes stehen, sondern geht aggressiv gegen Doppler vor, indem er eine Reihe von Einwendungen gegen dessen Formeln erhebt. Die elementare Behandlungsweise schon scheint ihm unzureichend; dann findet er Schwierigkeiten in den Bildern des Fortschreitens und Stossens der Wellen und ihrer Begegnung mit dem Ohre und stellt folgende Haupteinwürfe auf: 1. Bei Doppler werde stillschweigend angenommen, dass das Medium an der progressiven Bewegung der Tonquelle nicht theilnehme. 2. Es werde von jeder Welle als Individuum gesprochen, statt die Interferenz der Elementarwellen in Rechnung zu ziehen.

1) Hierzu Was, Het beginsel van Doppler in de geluidsleer, Leiden 1881 bei Engels*.

2) H. A. Lorentz, Versuch einer Theorie der electrischen und optischen Erscheinungen in bewegten Körpern. 8°. Leiden 1895, p. 56—58.

3) J. D. Everett, Dopplers Principle. Nat. **42**. p. 81 (1890). — R. W. Stewart, Dopplers Principle. Nat. **43**. p. 80 (1890).

4) Moessard, Sur la méthode de Doppler-Fizeau. C. R. **114**. p. 1471—1473 (1892).

5) H. de la Fresnaye, Méthode Doppler Fizeau; Formule exacte; Formule approchée; Évaluation de l'erreur commise. C. R. **115**. p. 1289—1292 (1892).

6) J. Petzval, Ueber die Unzukömmlichkeiten gewisser populärer Anschauungsweisen in der Undulationstheorie u. s. w. Wien. Ber. **8**, II. p. 567—586 (1852).

In Wahrheit sind diese Einwände nicht ganz unberechtigt, allein sie zeigen, wie Mach bemerkt, doch nur, dass die Formeln Dopplers mangelhaft deducirt seien.

Petzval freilich schliesst daraus, dass nun die Dopplersche Theorie durch die seine zu ersetzen sei — wie wir sahen, eine unmögliche Forderung. Er will indes zeigen, wie man wenigstens den zweiten gerügten Fehler verbessern kann. Er giebt also — unter der Voraussetzung eines unbeweglichen Mediums — eine andere Ableitung, die auf der Summation der von dem bewegten Körper während einer gewissen Zeit ausgehenden Elementarwellen beruht. Es mag hier genügen, dass sie im Resultat mit den Dopplerschen Formeln übereinstimmt.

Petzval selbst lässt seine Rechnung nicht gelten, da auf die durch die Tonquelle erregte Strömung keine Rücksicht genommen sei, und er bezweifelt endlich sogar die Richtigkeit der Experimente Buys Ballots. Auf jeden Fall müsse man aber, wenn sich die letzteren doch bestätigen sollten, eine andere Erklärung geben, als Doppler.

278. Dieser antwortete nun[1]), indem er sich gerade auf die Versuche berief und bemerkte, dass der „subjective" Ton und die „subjective" Farbe sich unter allen Umständen bei der Bewegung ändern müssten; er unterliess es dabei merkwürdiger Weise, sich darauf zu berufen, dass er schon selbst 1847 denselben Satz ausgesprochen hatte, zu dem Petzval durch seine Analyse gelangt war.

Ettinghausen schloss sich dem an[2]); gerade das Princip der Superposition führe zu Dopplers Sätzen, nur dürfe man nicht, wie Petzval in seiner ersten Arbeit den für einen Anfangszustand geltenden Calcül ohne weitere Erörterung auf jeden, einem schwingenden Körper anhaftenden permanenten Erregungszustand beziehen; hier sei die von Petzval in seiner zweiten Arbeit gegebene Rechnung am Platze.

Petzval[3]) beharrte dem gegenüber auf seinem Standpunkte; er fügte seinen früheren Einwänden noch den weiteren hinzu, dass Dopplers Theorie zu unendlich hohen Schwingungszahlen und negativen Wellenlängen führe, wenn man ihre Formeln in gewissen Fällen anwende. Dann berechnet er einige specielle Fälle, wo die Schwingungsquelle die Gestalt einer unendlichen Ebene oder einer Kugel hat, und unterscheidet zuletzt drei Theorien: 1. die

1) Chr. Doppler, Bemerkungen zu dem Aufsatze „Ueber ein allgemeines Princip der Undulationslehre u. s. w." Wien. Ber. **8.** p. 587—593 (1852). — Chr. Doppler, Bemerkungen über die von dem Herrn Prof. Petzval gegen die Richtigkeit meiner Theorie vorgebrachten Einwendungen. Wien. Ber. **9.** p. 217—225 (1852).

2) A. v. Ettingshausen, Bemerkung denselben Gegenstand betreffend. Wien. Ber. **8.** p. 593—594 (1853). — Weitere Bemerkungen zu dem Vortrage des Herrn Prof. Petzval am 15. Jänner 1852. Wien. Ber. **9.** p. 27—31 (1852).

3) J. Petzval, Ueber die Unzukömmlichkeiten gewisser populärer Auschauungsweisen in der Undulationstheorie und ihre Unfähigkeit das Princip der Erhaltung der Schwingungsdauer zu ersetzen. Wien. Ber. **9.** p. 699—737 (1852).

ursprüngliche Dopplersche; 2. die von ihm durch Aufgeben der „Explosionen“ veredelte; 3. die die Strömung berücksichtigende.

Seine Betrachtungen sollen die letzte bilden und damit, so meint er, sei die Dopplersche Theorie abgethan.

Wie man sieht, befand sich die Discussion am Schlusse auf demselben Punkte, wo sie begonnen hatte. Jede Partei hielt ihren Standpunkt fest.

279. Im Jahre 1853 starb Doppler. Sein Tod bewirkte, dass die Streitfrage zur Ruhe kam und fast für ein Jahrzehnt in den Hintergrund trat; und mit ihr die Beschäftigung mit dem Dopplerschen Princip überhaupt. Nur Ångström[1]) kam gelegentlich einer Untersuchung über Funkenspectra, über die schon im ersten Bande berichtet ist[2]), darauf zurück. Er nimmt an, die im Funken leuchtenden Metalltheilchen müssten eine bedeutende Geschwindigkeit, atwa 80 bis 90 Meilen besitzen, an beiden Polen in entgegengesetzter Richtung, so dass ein schräg gegen den Funken blickender Beobachter eigentlich jede Metalllinie doppelt sehen müsse. Da nun die Linienspectra identisch seien, gleichgültig, ob man in der Richtung der Funkenbahn oder senkrecht dazu beobachte, könne „wie auch Petzval analytisch bewiesen habe“ das Dopplersche Princip nicht gelten.

Der Versuch, der auch von vielen anderen mit dem gleichen Resultat wiederholt worden ist, beweist natürlich nichts, da die Geschwindigkeiten der leuchtenden Theilchen nur gering sind.[3])

280. Mittlerweile hatte die Spectroscopie ihren mächtigen Aufschwung genommen. Wieder wandte man sich auch der Dopplersche Theorie mit erneutem Interesse zu. Hatte bisher die acustische Seite des Problems im Vordergrund gestanden, so trat jetzt die optische Anwendung an die Spitze. Mach freilich, der zunächst den Gegenstand aufgriff, und in mehreren Arbeiten experimentell begründete und theoretisch förderte, knüpfte zunächst an den alten Streit zwischen Petzval und Doppler an.

In einer ersten[4]) Arbeit nimmt er für Doppler gegen Petzval Partei; er zeigt, dass die durch Dopplers Betrachtungsweise gewonnenen Formeln als Näherungswerthe anzusehen seien, die für geringere Geschwindigkeiten gelten und vertheidigt sie gegen die Einwürfe Petzvals. Das Beispiel einer Sirene oder eines Savartschen gezähnten Rades zeige, dass Dopplers Vorstellung von Explosionstönen nicht ganz so unberechtigt sei; auch könne man ja zwei entsprechende Phasen immerhin als momentan oder als Explosion auffassen. Ferner überschätze Petzval den Einfluss einer Strömung. Mach zeigt, dass deren Einfluss nur bei grossen Geschwindigkeiten und dann bemerkenswerth sei, wenn die Dimensionen des sich bewegenden Körpers gegen

1) A. J. Ångström, Optische Untersuchungen. Pogg. Ann. **94**. p. 141—165 (1855).
2) Bd. I, p. 65, 195.
3) Man vergl. Bd. I, p. 195, sowie diesen Band, § 223 u. ff.
4) E. Mach, Ueber die Aenderung des Tones und der Farbe durch Bewegung. Wien. Ber. **41**. p. 543—560 (1860), auch Pogg. Ann. **112**. p. 58—75 (1861).

die sonstigen in Betracht kommenden Grössen erheblich sei. Damit falle auch der Einwand Petzvals aus den absurden Folgerungen, die sich aus den aufgestellten Formeln ziehen lassen. Denn die Geltung der letzteren sei auf geringe Geschwindigkeiten zu beschränken.

Gegen Ångström bemerkt er, dieser habe das Fortschreiten des Glühens mit dem Fortschreiten der glühenden Theilchen verwechselt; überdies widerlege er sich selbst, indem er erwähne, dass die Metalltheilchen (durch den Strom erwärmter Luft) aufwärts getrieben werden. Wäre also die Geschwindigkeit so gross, wie Ångström annehme, so könne die kleine Kraftcomponente, welche vom Luftstrom herrühre, keine Ablenkung bewirken.

Dann geht Mach zu den Versuchen über, die die Richtigkeit der Dopplerschen Theorie zeigen. Ueber die Arbeit Fizeaus hat er nichts Genaueres erfahren können. Er stellt zunächst einen Versuch an, der mit dem von Fizeau im Wesentlichen übereinstimmt, allerdings ohne Erfolg, und beschreibt dann den schönen Versuch mit der rotirenden Pfeife, deren Schwebungen die Dopplersche Theorie beweisen.[1]

Endlich bespricht Mach die optischen und astronomischen Anwendungen. Er steht hier auf dem Boden Dopplers und beruft sich unter anderem auch auf die Beobachtungen Sestinis. Zwei Punkte werden genauer erörtert, die Bestimmung der Geschwindigkeit des Sonnensystems und die Berechnung der Bahnelemente periodisch farbiger Sterne aus den gemesssenen Wellenlängen-Differenzen.

281. Die Betrachtung Machs ist von hohem Interesse als erster, von Fizeau unabhängiger Versuch einer Bestimmung, die heute zu den regelmässigen Aufgaben der Astrophysik gehört. Ferner verdient es hervorgehoben zu werden, dass Mach im entscheidenden Punkte über Doppler hinaus den richtigen Weg einschlägt:

„Bei den Bestimmungen der Farbe, welche man zum Zwecke der Rechnung machen wird, kann man sich nicht auf das blosse Auge verlassen sondern man müsste beiläufig so verfahren:

Das Bild des Sternes wird durch ein Prisma in ein Spectrum zerlegt, in welchem sich nun zweierlei dunkle Linien zeigen, die einen rühren von unserer Atmosphäre, die anderen vom Sterne her; die letzteren müssen nun beim Farbenwechsel des Sternes ihren Ort ändern und aus dieser Aenderung wird die Geschwindigkeit des Sternes bestimmt.“

Wie wir sahen, hatte Fizeau schon 1848 das gleiche ausgesprochen, allein seine Arbeit war fast unbekannt geblieben, so dass Mach bis zu einer gewissen Grenze mit Recht den ersten klaren Vorschlag zur spectroscopischen Bestimmung der Bewegung sich zuschreiben[2] kann.

---

1) Man vergl. weiter unten § 368.

2) Lamont hat in seiner Astronomie und Erdmagnetismus sich in ähnlicher Weise wie Mach, jedoch unklar geäussert.

282. In einer zweiten Abhandlung thut dann Mach[1]) noch einen weiteren Schritt. Er geht hier auf die Petzvalsche Theorie genau ein und übt eine eingehende Kritik an ihr, indem er die Richtigkeit der Rechnung Petzvals zugiebt, allein ihre Anwendbarkeit auf die von Doppler ins Auge gefassten Vorgänge bestreitet; in diesem Falle gelte die von Petzval gegebene „veredelte" Theorie. Wir haben uns bereits bei der Beurtheilung der Petzvalschen Arbeiten im Wesentlichen an Mach angeschlossen.

Mittlerweile antwortete Petzval[2]), allerdings indirect und ohne auf die Einwürfe Machs einzugehen, indem er über das schon wiederholt erwähnte „herrliche" Experiment Ångströms berichtete und in demselben eine schlagende Widerlegung der Dopplerschen Theorie zu erblicken glaubte.

Darauf hin zeigte Mach[3]), wie man mit seiner rotirenden Pfeife beide Principien, sowohl das von Petzval, wie das von Doppler demonstriren könne. Wir heben aus dem kleinen Aufsatz nur noch zwei Punkte hervor:

Zunächst nämlich bemerkt Mach, wie es scheint als Erster, „an einem bewegten Körper wird nicht nur die Richtung der Reflexion eine andere, sondern auch die Wellenlänge wird geändert".

Dann spricht er die Meinung aus, dass die Methode der Bestimmung der Bahnelemente der Doppelsterne aus der Farbänderung eines Sternes wahrscheinlich keine practische Anwendung finden werde. Hierzu veranlasst ihn eine Arbeit von Mädler[4]), in der dieser nachweist, dass sämmtliche bisher bestimmten kosmischen Geschwindigkeiten zu klein seien, um merkliche Farbänderungen zu bewirken.

Uebrigens, fährt Mach fort, könnten Messungen auch dann noch zu Resultaten führen, wenn durch das Auge keine Farbänderungen mehr wahrzunehmen sind, wie man überhaupt nicht mit demselben Rechte die Erklärung aller beobachteten Farben und die Erklärung der Farbenänderung der Sterne durch die Dopplersche Theorie verwerfe.

Mach[5]) selbst, der 1876, also zu einer Zeit, wo das Dopplersche Princip schon durch seine optischen Anwendungen im Vordergrund des Interesses stand, die drei soeben genannten Abhandlungen gesammelt herausgab, legt Werth auf den Umstand, dass er niemals die Meinung ausgesprochen habe, als ob ein farbiger Stern auch eine grosse Bewegungsgeschwindigkeit besitzen müsse, und dass er immer nur von farbenändernden Sternen gesprochen

---

1) E. Mach, Ueber die Controverse zwischen Doppler und Petzval bezüglich der Aenderung des Tones und der Farbe durch Bewegung. Zs. f. Math. Phys. **6**. p. 121—126 (1861).

2) J. Petzval, Ångströms experimentelle Untersuchungen über das Spectrum des electrischen Funkens in Beziehung auf die Farben der Doppelsterne. Wien. Ber. **41**. p. 581—589 (1860).

3) E. Mach, Ueber die Aenderung des Tones und der Farbe durch Bewegung. Pogg. Ann. **116**. p. 333—338 (1862).

4) M. F. H. Mädler, Ueber kosmische Bewegungsgeschwindigkeiten mit Beziehung auf Dopplers Hypothese der Entstehung der Farben. Wien. Ber. (2) **43**. p. 285—291 (1861).

5) E. Mach, Beiträge zur Dopplerschen Theorie der Ton- und Farbänderung durch Bewegung. Prag bei Calwe 1874.

habe. In der That wird ein aufmerksamer Leser das bestätigen; allein auf den ersten Blick erinnern gerade in dem letzten Aufsatz einige Stellen an die alte unrichtige Dopplersche Ansicht, so dass sich dadurch vielleicht manches Missverständniss erklärt, dem Mach begegnete.[1])

Und gerade dies war der Punkt, wo immer die eigenthümlichen Hindernisse auftraten, die sich der Einbürgerung des Dopplerschen Principes entgegenstellten.

283. Dies zeigte sich sogleich wieder in den nächsten Jahren bei dem Streite, der durch die Arbeiten von Klinkerfues hervorgerufen wurde. An der Discussion nahmen auf der einen Seite Klinkerfues und später van der Willigen, auf der anderen Sohncke, Ketteler, Hoorweg und später wieder Mach Theil.

Den Anfang bildeten drei Arbeiten von Klinkerfues[2]). Es scheint, dass auch für ihn die leidige Farbänderung der Sterne den Ausgangspunkt bildete. Es sei unmöglich, meint er, dass ein allgemeiner, von der Farbe unabhängiger Zusammenhang zwischen der vom Auge wahrgenommenen Farbe und der Wellenlänge existiren könne. Denn — und hier beginnt seine Voreingenommenheit — „bestände auch in dem Falle der bewegten Lichtquelle eine solche Relation, so wäre zwischen einem durch Bewegung z. B. blau gewordenen, aber ursprünglich rothen und jedem anderen blauen Strahle durchaus kein Unterschied“; man könne dann überhaupt von der Bewegung der Sterne nichts erkennen. Er wolle einen ganz anderen Weg einschlagen als Doppler .... „denn die so nahe liegende Meinung, es handle sich im Wesentlichen nur darum, die nach Doppler stattfindende Farbänderung zu einem Criterium für die Bewegung zu benutzen, wirkt sehr verwirrend auf das Verständniss ein“. Er nimmt daher an, dass bei bewegter Lichtquelle die Farbe nicht mehr die Brechung bestimme; es komme zwar eine andere Farbe — und das heisse nur, dass die Geschwindigkeit der Phase vermehrt oder vermindert werde — allein die eigentliche Wellenlänge ändere sich nicht, ebensowenig wie die absolute Fortpflanzungsgeschwindigkeit. Ein Stern könne zum Beispiel gelb werden, allein seine Brechung bleibe die des rothen Lichtes[3]). Damit sei die Möglichkeit gegeben, die Bewegung aus der veränderten Brechung zu bestimmen; man müsse nur ein achromatisches Prisma nehmen. Das sei auch viel genauer und bei viel geringerer Licht-

1) Z. B. bei E. Ketteler, Astronomische Undulationstheorie, oder die Lehre von der Aberration des Lichtes. Bonn 1873, bei Neusser, p. 150.

2) W. Klinkerfues, Aus mehreren Briefen. Astron. Nachr. **65**. p. 17—24 (1865). — Untersuchungen aus der analytischen Optik, insbesondere über den Einfluss der Bewegung der Lichtquelle auf die Brechung. Astron. Nachr. **66**. p. 337—366 (1866). — Fernere Mittheilungen über den Einfluss der Bewegung der Lichtquelle auf die Brechbarkeit des Strahles. Gött. Nachr. 1866, p. 33—66.

3) An einer anderen Stelle bemerkt Klinkerfues dagegen, indem er sich mit sich selbst in Widerspruch setzt, für die Brechung sei nur das Verhältniss der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der Phasen maassgebend, da durch diese die Wellenoberfläche und somit die Huygenssche Construction bestimmt werde.

stärke anwendbar; im anderen Falle sei es — wie Klinkerfues 1865, mehrere Jahre nach den Entdeckungen von Kirchhoff und Bunsen sonderbarer Weise schreibt — sehr schwer, „die Identität der Streifen festzustellen, die man benutze."

284. Wie es so leicht geht, fügt sich die Theorie der vorgefassten Meinung. Klinkerfues geht aus von der Annahme von unabhängigen Elementarstössen oder Wellen, deren Zusammenwirken durch die Bewegung der Quelle gestört wird. Er summirt diese von der Bewegung unabhängigen Elementarwellen und gelangt so zu der Formel

$$y = a \cos \frac{2\pi}{\lambda}\left(\frac{v^2}{v-g}\, t - x + X\right)$$

oder angenähert

$$y = a \cos \frac{2\pi}{\lambda}\left((v+g)\, t - x + X\right)$$

für eine ebene Welle, wo g die Geschwindigkeit der Quelle bedeutet, während die übrigen Buchstaben in der gebräuchlichen Weise benutzt sind. Klinkerfues nennt nun $\frac{v^2}{v-g}$ die Phasengeschwindigkeit und legt die obige Formel so aus, dass die Schwingungsperiode sich geändert habe, die Wellenlänge aber nicht; ein Wellenberg könne mit der Geschwindigkeit $v + g$ fortschreiten, während die Wellenlänge im Strahle ungeändert bleibe. Denn die gefundene Gleichung sei doppelt periodisch, nach den zeitlichen Intervallen $\frac{\lambda}{v+g} = \frac{v}{v+g}\, T$, wo T die alte Schwingungsdauer bedeutet, und räumlich nach den Strecken $\lambda = v\, T$.

Klinkerfues stellte dann auch Versuche an, die die Richtigkeit seiner Theorie ergeben sollten. Er bringt ein achromatisches Prisma vor das Ocular eines Passageninstrumentes, bestimmt dann die Eintritte und Austritte eines Sternes bei nach Osten oder nach Westen gerichteter Prismenkante, und er glaubt zunächst wirklich Unterschiede zu finden.

285. Gegen diese Resultate wandte sich Sohncke.[1] Er zeigt erstlich, dass die experimentellen Ergebnisse Klinkerfues' sich selbst widersprechen und vor einer strengeren Prüfung nicht standhalten, — und die weiteren Versuche Klinkerfues geben Sohncke Recht. Sodann unterwirft er auch die theoretische Ableitung Klinkerfues' einer Kritik, die im Wesentlichen die Vorstellungen betrifft, die jener über die Entstehung der Wellen durch Interferenz von Wellenzügen ausgesprochen hatte. Wir werden indes, wie Veltmann[2] mit Recht hervorhebt, den Hauptfehler Klinkerfues' an der Stelle finden, wo er die Elementarwellen als unabhängig von der Bewegung betrachtet.

---

1) L. Sohncke, Ueber den Einfluss der Bewegung der Lichtquelle auf die Brechung. Astron. Nachr. **69**. p. 209—220 (1867). — Pogg. Ann. **132**. p. 279—292 (1867).

2) W. Veltmann, Ueber die Fortpflanzung des Lichts in bewegten Medien. Pogg. Ann. **150**. p. 522 (1873).

286. Sohncke hatte jedoch die Entwicklung Klinkerfues' durch keine andere ersetzt. Daher wiederholt sich der schon aus dem Streite zwischen Petzval und Doppler bekannte Vorgang: Klinkerfues[1]) beharrt auf seinem Standpunkt und schlägt in einigen weiteren Abhandlungen lediglich einen anderen Weg ein, um seine Theorie zu erweisen. Er lässt wieder den Gedanken durchblicken, der den Ausgangspunkt für ihn bildete, indem er ausführt, wenn in der That der Newtonsche Zusammenhang zwischen Brechbarkeit und Farbe bestehe, so müssten die Astronomen grosse Resignation üben, da dann die Bestimmung der Sterngeschwindigkeiten unmöglich sei. Dann leitet er auf mechanischer Grundlage an der Vorstellung einer Reihe vollkommen elastischer Kugeln, in der ein Stoss fortgepflanzt wird, und ohne die Interferenz der Elementarwellen zu benutzen, die bekannte Gleichung

$$\frac{d^2 y}{d t^2} = v^2 \frac{d^2 y}{d x^2}$$

ab, aus der er die weitere Differentialgleichung

$$\frac{d^2 y}{d t^2} = (v + g)^2 \frac{d^2 y}{d x^2}$$

ableitet, deren Integration wieder, wie früher,

$$y = a \cos \frac{2\pi}{\lambda} [(v + g) t - x + X]$$

ergiebt.

287. Ketteler[2]) findet den Fehler darin, dass Klinkerfues bei der Herleitung der Differentialgleichung, deren Integration das vorstehende Resultat ergiebt, das Princip der Erhaltung der Energie verletzt habe, ohne jedoch eine genauere Begründung dieser Kritik zu geben. Es mag genügen, darauf hinzuweisen, dass sich nach Klinkerfues eine um g vermehrte Lichtgeschwindigkeit ergeben würde, was nicht möglich ist. Offenbar werden die Lichtwellen wie ein starr mit dem sich bewegenden Körper verbundenes System betrachtet, das an dessen Translation theilnimmt; die Erscheinungen werden auf ein mit dem Körper bewegtes Coordinatensystem bezogen, allein es wird verabsäumt, die Ortszeit einzuführen.

288. Weiterhin kehrt Klinkerfues[3]) nochmals zu demselben Gegenstand zurück. Er berechnet dieselbe Formel, indem er in einer an seine erste Ableitung erinnernden Weise in der Integralgleichung

---

1) W. Klinkerfues, Die Aberration der Fixsterne. 62 pp. Leipzig 1867, bei Quandt und Händel, p. 23f. — Ch. Briot, Versuche über die mathematische Theorie des Lichtes. Uebersetzt und mit einem Zusatze vermehrt von W. Klinkerfues. 139 pp. Leipzig 1867, bei Quandt und Händel, p. 130—139. — Huggins, Spectralanalyse der Himmelskörper. Deutsch mit Zusätzen von W. Klinkerfues. Leipzig 1868, p. 55f.*

2) E. Ketteler, Astronomische Undulationstheorie. Bonn 1873. p. 10.

3) W. Klinkerfues, Ueber Anwendungen der Differentialgleichung $\frac{d^2 y}{d t^2} = \alpha^2 \frac{d^2 y}{d x^2}$ auf Acustik und Optik, bei Variation der Grenzbedingungen. Gött. Nachr. 1868. p. 469—478. Dazu auch: Huggins, Spectralanalyse der Himmelskörper u. s. w.

$$y = a \cos \frac{2\pi}{\lambda}(vt - x) + b \sin \frac{2\pi}{\lambda}(vt - x),$$

der Differentialgleichung

$$\frac{d^2 y}{d t^2} = v^2 \frac{d^2 y}{d x^2},$$

die Constanten a und b periodischen Aenderungen unterwirft, die mit den Säcularänderungen der Planeten verglichen werden und davon herrühren sollen, dass nicht nur der Ort, sondern auch die Quantität der von der Lichtquelle mitgetheilten Bewegung sich ändere, wenn die Lichtquelle zu einem anderen Aethertheilchen gelange. Auf ein Aethertheilchen, welches im Momente der directen Einwirkung mit der Lichtquelle die gleiche Geschwindigkeit habe, wie diese, würde die Lichtquelle gar nicht mehr einwirken können. Indem Klinkerfues dann

$$a = a_0 \sin \frac{2\pi}{\lambda} gt; \quad b = a_0 \cos \frac{2\pi}{\lambda} gt$$

setzt, erhält er, wie früher

$$y = a_0 \sin \frac{2\pi}{\lambda}[(v + g)t - x].$$

Gegenüber Doppler wird ein etwas abweichender Standpunkt eingenommen, indem der „physiologische“ Theil des Princips zugegeben wird. Endlich macht Klinkerfues eine Bemerkung, die besonders klar zeigt, in welche Irrthümer er sich verrannt hatte. Er sagt, allerdings ganz consequent: „dass die Brechbarkeit der den Sternspectren eigenthümlichen Linien durch eine Bewegung in der Richtung des Strahles nicht geändert wird, wohl aber die derjenigen Linien im Sternenlicht, welche durch terrestrische Absorption hervorgebracht werden“.

In einer letzten Arbeit stellt Klinkerfues[1]) dann noch einen eigenthümlichen Versuch an; er beobachtet das Absorptionsspectrum des Bromdampfes in der Richtung von Osten nach Westen oder umgekehrt zu Zeiten, die um je 12 Stunden aus einander liegen, um zu sehen, ob die Absorptionslinien sich relativ zu den D-Linien in Folge der Erdrotation verschieben. Er meint wirklich eine Aenderung im Sinne der Dopplerschen Theorie zu finden, jedoch ist der Effect bedeutend kleiner, als er erwartet hatte. Es leuchtet indes ein, dass nach der Dopplerschen Theorie gar keine Verschiebung zu erwarten ist. Höchstens könnte ein bisher nicht beobachteter Einfluss der Erdbewegung auf die Absorption des Bromdampfes oder eine Wirkung der absoluten Bewegung auf die optischen Vorgänge in Frage kommen, die indes nach dem jetzigen Stand der Lichttheorie ausgeschlossen erscheint.

Im Ganzen wird man sagen müssen, dass die Arbeiten Klinkerfues', was das Dopplersche Princip anlangt, mehr Schaden als Nutzen stifteten,[2]) während ihr experimentelles Ergebniss völlig negativ war.

1) W. Klinkerfues, Versuche über die Bewegung der Erde und der Sonne im Aether. Gött. Nachr. 1870. p. 226—234. — Astron. Nachr. 76. p. 33—38 (1870).

2) Abgesehen von ihrer Bedeutung für die Lichttheorie.

289. In diese Zeit fällt auch ein in ganz anderem Zusammenhange angestellter Versuch Ångströms[1]), der unter günstigeren Umständen für die Dopplersche Theorie hätte wichtig werden können. Er stützt sich auf die Behauptung Babinets, dass die durch ein Gitter abgelenkten Wellen von der Bewegung desselben abhängig seien, während sich bei der Reflexion oder Refraction eine Compensation einstelle. Nun haben bekanntlich die Versuche Mascarts u. A. gezeigt, dass die Beugung irdischen Lichtes von der Erdbewegung unabhängig ist. Ångström arbeitete mit Sonnenlicht; allein der Einfluss der Excentricität der Erdbahn ist zu gering, als dass er eine Dopplersche Verschiebung von hinreichendem Betrage hätte hervorbringen können.

290. Mittlerweile hatte die Benutzung des Dopplerschen Principes in der Spectroscopie die erfreulichsten Fortschritte gemacht. Secchi und Huggins waren die ersten, die unabhängig von einander das Princip richtig verwandten. Fast gleichzeitig mit ihnen benutzte es Lockyer und bald schloss sich H. C. Vogel an, dem andere folgten.

Secchi[2]) hatte schon 1866 eine Untersuchung der Sternspectren im Sinne Fizeaus ins Auge gefasst und Vorschläge gemacht, die Sternspectren auf Linienverschiebungen zu untersuchen. 1868 machte er den Versuch am Sirius und zahlreichen anderen Sternen, allein mit negativem Resultate[3]); seine Ueberlegungen sind richtig, allein seine Hülfsmittel reichten nicht; ausserdem benutzte er unzweckmässiger Weise das directe Sternbild als feste Marke. Erst im folgenden Jahre, als die Arbeit von Huggins schon erschienen war glückte es Secchi[4]) nun auch an den dunklen Linien des Siriusspectrums Verschiebungen zu finden.

291. Huggins[5]) giebt an, er habe schon 1862 bei der Untersuchung, die er zusammen mit Miller über die Sternspectra anstellte[6]) und bei der er die Linien in den Sternspectren mit den von terrestrischen Lichtquellen verglich, eine etwaige Verschiebung nach dem Dopplerschen Princip ins Auge gefasst. „We were at the time fully aware that these direct comparisons ..... might also possibly serve to tell us something of the motions of the stars

1) A. J. Ångström, Neue Bestimmung der Länge der Lichtwellen, nebst einer Methode, auf optischem Wege die fortschreitende Bewegung des Sonnensystems zu bestimmen. Pogg. Ann. **123**. p. 489—505 (1864).

2) A. Secchi, Nouvelles recherches sur l'analyse spectrale de la lumière des étoiles. C. R. **63**. p. 621—628 (1866).

3) A. Secchi, Sur les spectres stellaires; troisième note. C. R. **66**. p. 398—403 (1868). Hierzu und zu dem folgenden auch noch eine Reihe Aufsätze im Bulletino meteorologico dell osservatorio dell' collegio Romano. Bd. 6 ff.*

4) A. Secchi, Sur la présence de la vapeur d'eau dans le voisinage des taches solaires et sur l'étude de quelques astres. C. R. **68**. p. 358 360 (1869).

5) W. Huggins, Further observations on the spectra of some stars and nebulae with an attempt to determine therefrom, whether these bodies are moving towards or from the earth, also observations on the spectra of the sun and of comet II 1868. Phil. Trans. **158**, II. p. 529—564 (1868); auch Phil. Mag. (4) **36**. p. 55—60 (1868).

6) W. Huggins and W. A. Miller, On the spectra of the fixed stars. Phil. Trans. **154**, II. p. 413—436 (1864).

relatively to our system". Allein die spectroscopischen Hülfsmittel reichten nicht; die geringste bemerkbare Geschwindigkeit würde 196 engl. Meilen betragen haben. Eine Reihe Sterne, die geprüft wurden, unter anderen auch Sirius, liessen keine Verschiebung erkennen.

Indes wurden diese Ergebnisse erst 1868 veröffentlicht in einer wichtigen Abhandlung, die fast gleichzeitig mit Secchis zweitem Aufsatze erschien. Allein während das Resultat bei diesem negativ ist, gelangt Huggins nach den Bemühungen mehrerer Jahre nun doch zu einem positiven Ergebniss; er findet im Spectrum des Sirius eine Verschiebung der F-Linie, aus der sich eine Geschwindigkeit von etwa 29 englischen Meilen ergiebt. Die Untersuchung des grossen Nebels im Orion zeigte jedoch nur, dass eine etwaige Geschwindigkeitsverschiebung unter der Beobachtungsgrenze lag. Eine Reihe anderer Beobachtungen hielt Huggins zurück, um sie zuerst weiter zu prüfen.

292. In die Abhandlung Huggins' ist ein Brief Maxwells[1]) vom 10. Juni 1867 eingeschlossen, in welchem sich dieser ebenfalls mit dem Dopplerschen Princip beschäftigt, von dem er einen elementaren Beweis giebt, und das er streng von den in das Gebiet der Aberration gehörigen Erscheinungen trennt. Indes wird, was das erste anlangt, nichts Neues gegeben; das Interesse des Briefes liegt vor Allem in seinem zweiten Theile, der zugleich eine Ablehnung der Meinung Klinkerfues' enthält, freilich ohne einen Namen zu nennen.

Der Brief Maxwells scheint die irrige Meinung veranlasst zu haben, als ob Huggins durch ihn zu der Untersuchung der Fixsternspectra veranlasst worden sei. Wir haben bereits gesehen, dass dies nicht der Fall war; zum Ueberfluss zeigt es auch noch ein Brief Maxwells[2]) aus dem Jahre 1868, in dem er die Selbständigkeit Huggins' ausdrücklich betont, der direct von Dopplers Arbeiten angeregt worden war.

Wir wollen an dieser Stelle sogleich eine kleine Prioritätsdiscussion erwähnen, die einige Jahre später zwischen Secchi[3]) und Huggins[4]) stattfand über die Frage, wer zuerst die Untersuchung der Sterne nach der Dopplerschen Methode ins Auge gefasst habe, und in der sich Secchi darauf berief, dass seine beiden ersten Publicationen thatsächlich früher als diejenigen von Huggins erfolgt seien, während Huggins den geringen Zeitunterschied der Abhandlungen von 1868 (2 Monate) und seine Unabhängigkeit betonte. Indes

1) On the influence of the motions of the heavenly bodies on the index of refraction of light. Phil. Trans. **158**, II. p. 532—535 (1868).

2) W. Huggins, Motion in the line of sight. Observatory 1901. p. 459. — Astrophys. J. **14**. p. 369 (1901).

3) A. Secchi, Sur le déplacement des raies dans les spectres des étoiles, produit par leur mouvement dans l'espace. C. R. **82**. p. 761—765 (1876). — Phil. Mag. (5) **1**. p. 569—571 (1876). — Nouvelles remarques sur la question du déplacement des raies spectrales dû au mouvement propre des astres. C. R. **83**. p. 117—119 (1876).

4) W. Huggins, Sur le déplacement des raies dans le spectre des étoiles produit par leur mouvement dans l'espace. C. R. **82**. p. 1291—1293 (1876). — Letter on reply to father Secchi's letter on the displacement of the stellar lines. Phil. Mag. (5) **2**. p. 72—74 (1876).

war die Frage gegenstandslos, denn bei dem negativen Resultate Secchis konnte nur die Priorität der Idee als Gegenstand in Frage kommen. Diese wollten sich aber weder Secchi[1]), noch Maxwell, noch auch Huggins zuschreiben, da seit den Arbeiten Dopplers 25 Jahre, seit der Fizeaus 20 Jahre und seit den Arbeiten Machs 5 Jahre verflossen waren. Die hervorragende Bedeutung der Hugginsschen Arbeit lag vielmehr in ihrem positiven Resultat, in der erstmaligen Ueberwindung der ausserordentlichen Schwierigkeiten, die einer sicheren Wahrnehmung der Dopplerschen Verschiebungen entgegenstanden.

Huggins[2]) setzte dann in den nächsten Jahren seine Beobachtungen und Messungen mit immer verbesserten Hülfsmitteln fort, indem er eine wachsende Zahl von Sternen untersuchte und, bei mancher Unsicherheit im einzelnen, die Thatsächlichkeit und Messbarkeit der Linienverschiebungen in den Sternspectren ausser Zweifel setzte.

293. H. C. Vogel[3]) griff kurz nach Huggins dieselbe Frage auf und stellte zu Bothkamp an den Spectren von Sirius, Procyon und einigen anderen Sternen eine Reihe von Beobachtungen an, die gleichfalls zu einem positiven Resultate führten, und gestatteten, angenäherte Berechnungen der Sterngeschwindigkeiten vorzunehmen.

294. Doch blieben auch hier die Beobachtungen der Sternspectren mit beträchtlichen Unsicherheiten behaftet, was bei der Schwierigkeit der Justirung der Vergleichsspectra, bei der Lichtschwäche, dem verschiedenen Charakter der Sternlinien und irdischen Linien, bei der Abhängigkeit von der Luftbeschaffenheit, den Schwierigkeiten der ocularen Messungen und der Kleinheit der zu messenden Grössen nicht verwunderlich ist.

Secchi[4]), der selbst auf anderen Gebieten sich des Dopplerschen Princips bediente, gelangte sogar nach zahlreichen missrathenen Versuchen zu dem Schlusse, dass eine Ocularbeobachtung gar nicht möglich sei, und suchte

1) Secchi selbst gab später an, er habe durch Billets Optik die Anregung empfangen. Huggins ging, wie schon erwähnt, von Doppler selbst aus.

2) W. Huggins, On the spectrum of the great nebula in Orion, and on the motions of some stars towards or from the earth. Proc. Roy. Soc. **20**. p. 379—394 (1872). — Nat. **6**. p. 231—235 (1872). — Phil. Mag. (4) **45**. p. 133—147 (1873). — On the motions of some of the nebulae towards or from the earth. Proc. Roy. Soc. **22**. p. 251—254 (1874). — Phil. Mag. (4) **48**. p. 471—474 (1874).

3) H. C. Vogel, Resultate spectralanalytischer Beobachtungen angestellt auf der Sternwarte zu Bothkamp. Astron. Nachr. **78**. p. 240—251 (1871). — Beobachtungen, angestellt auf der Sternwarte des Kammerherrn von Bülow zu Bothkamp. Leipzig 1872 bei Engelmann, Heft 1. p. 33f. — Versuche, die Bewegung der Sterne durch spectroscopische Beobachtungen zu ermitteln. Astron. Nachr. **82**. p. 292—297 (1873).

4) A. Secchi, Sur le déplacement des raies dans les spectres des étoiles, produit par leur mouvement dans l'espace. C. R. **82**. p. 761—765 (1876). — Nouvelles remarques sur la question du déplacement des raies spectrales dû au mouvement propre des astres. C. R. **83**. p. 117—119 (1876). — Sullo spostamento delle righe negli spettri delle stelle prodotto dal loro movimento nello spacio. Mem. Spett. Ital. **5**. p. 83—87 (1876). — Sullo spostamento delle righe spettrali nelle stelle. Mem. Spett. Ital. **5**. p. 89—91 (1876).

zu zeigen, dass man auch bei scheinbar einwandfreier Versuchsanordnung Linienverschiebungen bald nach dem rothen, bald nach dem blauen Ende des Spectrums erhalten könne. Er schliesst: „que la raie pouvait paraître constamment d'un côté ou d'autre, selon la disposition de l'instrument, sans que l'observateur eut un indice assez sûr pour reconnaître l'illusion dont il était victime".

295. Wir müssen hier ein Jahr zurückgreifend bemerken, dass seit 1875 auch in Greenwich von Christie[1]) und Maunder[2]) die Beobachtung der Sternspectra aufgenommen worden war und seit 1876 zum regelmässigen Arbeitsprogramm der Sternwarte gehörte. Ihnen schloss sich seit 1879 Seabroke[3]) an. Die Beobachtungen wurden fast 20 Jahre mit wechselnden Apparaten, zumeist unter Benutzung des Christieschen Halbprismenspectroscopes fortgesetzt, ohne dass der Erfolg den aufgewandten Bemühungen entsprochen hätte.

296. Gegen die ersten, von Christie publicirten Resultate wandte sich nun auch Secchi. Huggins[4]) antwortete, indem er für seine Beobachtungen systematische Fehler für ausgeschlossen erachtete, während sich in Greenwich in der That solche gezeigt hatten. Darauf hielt Secchi an seiner die Thatsächlichkeit der Dopplerschen Verschiebungen negirenden Ansicht fest.

Er fand einen eifrigen Anhänger an Spée[5]), der nicht nur die Beobachtungen an Sternspectren verwarf, sondern auch von allen anderen spectralen Versuchen nichts wissen wollte, die auf Dopplersche Verschiebungen hindeuten. Ja er sucht sogar Secchi als Autorität für diese Ansicht hinzustellen.

1) W. H. M. Christie, Monthly Not. **36**. p. 27—37 (1876). — Note on the displacement of lines in spectra of stars. Monthly Not. **36**. p. 313—317 (1876).

2) Greenwich Observations (I = allgemeiner Theil, II = Spectroscopic Observations, III = Report of the Royal Astronomer) (1876), I. p. 23, 125; II. p. 77—122; III. p. 12. — (1877), I. p. 125—127; II. p. 77—103; III. p. 12—13. — (1878), I. p. 128—129; II. p. 12—22; III. p. 12—13. — (1879), I. p. 125; II. p. 8—15; III. p. 11. — (1880), I. p. 123—124; II. p. 1—62; III. p. 11. — (1881), I. p. 76—77; II. p. 16—57; II. p. 9—10; bis hierher sind die Berichte von Airy, von 1881 ab von Christie. (1882), I. p. 80—81; II. p. 1—33; III, p. 9—11. — (1883), I. p. 75—76; II. p. 24—68; III. p. 7—9. — (1884), I. p 78—79; II. p. 1—34; III. p. 10—11 — (1885), I. p. 83—84; II. p. 5—20; III. p. 10—11. — (1886), I. p. 83—85; II. p. 6—15; III. p. 10—12. — (1887), I. p. 85—86; II. p. 1—20; III. p. 11—13. — (1888), I. p. 85—86; II. p. 6—9; III. p. 11—12. — (1889), I. p. 85—86; II. p. 1—24; III. p. 10—12. In diese beiden letzten Jahre fällt schon die Einführung des photographischen Verfahrens. Die Berichte Airys und Christies finden sich auch in den Monthly Not. **36**. p. 318—326 (1876); **37**. p. 22—36 (1877); **38**. p. 493—508 (1878); **41**. p. 109—121 (1880); **42**. p. 230—240 (1881); **43**. p. 80—84 (1882); **44**. p. 89—96 (1883); **45**. p. 330—343 (1884) u. s. w.

3) G. M. Seabroke, Spectroscopic observations of the motions of stars in the line of sight, made ad the Temple Observatory, Rugby. Monthly Not. **39**. p. 450—453 (1879); **47**. p. 93—100 (1886); **50**. p. 72—80 (1890).

4) W. Huggins, Letter on reply to father Secchis letter on the displacement of the stellar lines. Phil. Mag. (5) **2**. p. 72—74 (1876). — Sur le déplacement des raies dans le spectre des étoiles produit par leur mouvement dans l'espace. C. R. **82**. p. 1291—1293 (1876).

5) Spée, Sur le displacement des raies du spectres des étoiles. Mém. cour. Acad. Brux., collection en 8°. **30**. p. 1—15 (1880). Dazu: Houzeau et Montigny, Rapport. Bull. de Belg. (2) **47**. p. 318—324 (1879).

Indes ging auch dieser entschieden zu weit. Die Linienverschiebungen waren durch Huggins und Vogel wohl sicher nachgewiesen; anders dagegen stand es mit der Grösse der beobachteten Verschiebungen. Denn die Folgezeit lehrte, dass mit dem Auge bei den schon genannten Schwierigkeiten nicht genügend sichere Messungen zu erzielen sind. Vogel und Huggins liessen die letzteren deshalb nach einigen Jahren liegen, während die Beobachtungen in Greenwich und Rugby fortgesetzt wurden. Allein die Fehler blieben von der Ordnung der zu messenden Grössen. Nur im Durchschnitt konnte der Sinn der Verschiebung sichergestellt werden.

297. Wir können auf die Kritik dieser Messungen hier nicht näher eingehen und wenden uns daher zu einem anderen spectroscopischen Gebiete, auf dem der grössere Betrag der Linienverschiebungen die Beobachtung leichter und deutlicher von statten gehen liess.

Lockyer[1]) war es, der schon 1869 bei der Untersuchung der Spectra von Sonnenflecken und Protuberanzen eigenthümliche Verdrehungen, Verschiebungen und Zerreissungen von Linien entdeckte, in denen er sogleich eine Wirkung der Bewegung der glühenden Gasmassen nach dem Dopplerschen Princip erkannte. „The accompanying changes of refrangibility of the lines in question shaw, that the absorbing materials moves upwards and downwards as regard the radiating material and that these motions may be determined with considerable accuracy.“ Er zeigte dann, wie man die beobachteten Erscheinungen bis ins einzelne durch auf- und absteigende oder wirbelnde Bewegung der Gasmassen in der Sonnenphotosphäre erklären könne.

Die Beobachtungen sind seitdem von Lockyer selbst und zahlreichen anderen Beobachtern vervollständigt und erweitert worden. Wir nennen nur Secchi[2]), Respighi[3]), Vogel[4]), Lohse[4]), Young[5]), Seabroke[6]), Thollon[7]) und die langen Beobachtungsreihen, die in Greenwich in den 70er und 80er Jahren angestellt wurden. Die Verschiebungen führten zum Theil auf ungeheure Geschwindigkeiten, die schon Respighi die Frage nahe legten, ob nicht vielleicht auch andere Ursachen die Verzerrungen der Linien herbeiführen

1) J. N. Lockyer, Spectroscopic observations of the sun. Proc. Roy. Soc. **17**. p. 131—133, 350—356, 415—418 (1869). — Observations spectroscopiques du soleil. C. R. **70**. p. 1268—1274 (1870).

2) A. Secchi in den C. R. **68**. **69**. **70**. **75**. **76**. u. s. w. Atti Acc. Lincei **22**. **23**. **24**. **25**. u. s. w.

3) L. Respighi, Sulle osservazioni spettroscopiche del bordo e delle protuberanze solari fatte all osservatorio del campidoglio. Atti. Acc. Lincei. **24**. p. 62—112 (1870).

4) H. C. Vogel, Resultate spectralanalytischer Beobachtungen, angestellt auf der Sternwarte zu Bothkamp. Astron. Nachr. **78**. p. 240—251 (1870). — Beobachtungen angestellt auf der Sternwarte zu Bothkamp. **1**. p. 33f. Leipzig (1871), **2**. p. 30—42 (1873). **3**. (Lohse) p. 8—12 (1875).

5) C. A. Young, Am. J. in den Bd. 50ff. Franklin. Inst. J. Bd 58ff. The Sun.

6) G. M. Seabroke, Note on the displacement of the bright lines in the spectrum of the solar chromosphere. Monthly. Not. **30**. p. 197—198 (1870).

7) L. Thollon, Taches et protuberances solaires observées avec un spectroscope à grande dispersion. C. R. **89**. p. 855—858 (1879). — Cyclone solaire. C. R. **90**. p. 87—90 (1880).

könnten. Dieselben Bedenken erneuerte Faye[1]), während Thollon[2]) sie zu widerlegen suchte. Fizeau[3]) zog auch die Aberration zur Erklärung heran. Es mag an dieser Stelle genügen, auf die Schmidtsche Sonnentheorie und auf die neuesten Untersuchungen von Julius[4]), Wood[5]), Ebert[6]), Wilsing[7]) und anderen hinzuweisen, in deren Zusammenhang die Frage erörtert wurde, ob die anomale Dispersion prismatoidisch gestalteter Dampfmassen nicht auch scheinbare Linienverschiebungen von der Art und Grössenordnung der in den Protuberanzen u. s. w. bemerkten hervorrufen könne. Die Entscheidung, dass beide Erscheinungen vergleichbar wären, würde in der That die Anwendbarkeit des Dopplerschen Principes in vielen Fällen einschränken. Nach der bisherigen Entwicklung der Frage ist wohl anzunehmen, dass die im Sonnenspectrum beobachteten Vorgänge wenigstens zum grössten Theile auf die Bewegung leuchtender und absorbirender Massen zurückzuführen sind.

298. Eine Controlle der richtigen Anwendung des Dopplerschen Principes ist naturgemäss jedoch nur in solchen Fällen möglich, wo es sich um eine bereits anderweitig bestimmte Geschwindigkeit handelt. Solche Fälle liegen vor bei der Rotation der Sonne und der Rotation und Bewegung der grossen Planeten.

Secchi[8]) war der erste, der das Spectroscop auf den Ost- und Westrand der Sonne richtete und eine Differenz wahrnahm. Volpicelli[9]) beschäftigte sich theoretisch mit der Erscheinung. Im Jahre darauf gelang es dann H. C. Vogel[10]) mit dem Reversionsspectroscop, das Zöllner[11]) gerade

1) H. Faye, Réponse à une Note de M. Thollon sur l'interprétation d'un phénomène de spectroscopie solaire. C. R. **97**. p. 779—782 (1883).

2) L. Thollon, Sur l'interprètation de quelques phénomenès de spectroscopie solaire. C. R. **97**. p. 747—749 (1883).

3) H. Fizeau, Remarques sur l'influence que l'aberration de la lumière peut exercer sur les observations des protubérances solaires par l'analyse spectrale. C. R. **113**. p. 353—356 (1891).

4) W. H. Julius, Solar phenomena considered in connection with anomalous dispersion of light. Akad. v. Wetens. Amsterdam 1900, p. 575—588; On the origin of the double lines in the spectrum of the chromosphere, due to anomalous dispersion of light from the photosphere. Proc. Roy. Soc. Amsterdam 1901, p. 195—203. — Phys. Zs. **2**. p. 348—353, 357—360 (1901). — Ueber die Doppellinien im Spectrum der Chromosphäre und ihre Erklärung aus der anomalen Dispersion des Photosphärenlichtes. Phys. Zs. **3**. p. 154—158 (1902).

5) R. W. Wood, On the production of a line spectrum by anomalous dispersion, an dits application to the „flash spectrum". Astrophys. J. **13**. p. 63—67 (1901).

6) H. Ebert, Die anomale Dispersion glühender Metalldämpfe und ihr Einfluss auf Phänomene der Sonnenoberfläche. Astron. Nachr. **155**. p. 177—183 (1901).

7) J. Wilsing, Ueber die Bedeutung der anormalen Dispersion des Lichtes für die Theorie der Sonnenchromosphäre und der Protuberanzen. Astron. Nachr. **156**. Nr. 3735. p. 225—229 (1901).

8) A. Secchi, Ricerche nelle protuberanze solari. Nuovo. Cim. (2) **3**. p. 217—220 (1870).

9) P. Volpicelli, Formula generale per la variazione del tono prodotto dal moto del corpo sonoro e dell' ascoltatore: corollari di questa formula, e considerazioni sul modo, col quale credesi potersi spiegare lo spostamento delle righe di Fraunhofer nello spettro del sole, a motivo del suo moto rotatorio. Atti. Acc. Lincei **23**. p. 232—244 (1870).

10) H. C. Vogel, Resultate spectralanalytischer Beobachtungen, angestellt auf der Sternwarte zu Bothkamp. Astron. Nachr. **78**. p. 240—251 (1871). — Beobachtungen, angestellt auf der Sternwarte zu Bothkamp. **1**. p. 35—43 (1871).

11) F. Zöllner, Ueber ein neues Spectroscop nebst Beiträgen zur Spectralanalyse der

zum Nachweis sehr kleiner Linienverschiebungen construirt hatte, die verschiedene Stellung der Sonnenlinien an den beiden Rändern deutlich zu sehen und sogar mit einem Prismenspectroscop eine angenäherte Messung der Differenz zu machen, aus der sich ungefähr die richtige Rotationsgeschwindigkeit der Sonne ergab. Es zeigte sich hier, wie auch später, als Secchi[1]) das Zöllnersche Instrument benutzte und als man es in Greeenwich anwandte, dass es zu instabil sei für exacte Messungen. So verschwand es, nachdem es eine Zeit lang grosses Aufsehen erregt und grosse Erwartungen hervorgerufen hatte, gänzlich aus dem spectroscopischen Geräth.

299. Die von Secchi und Vogel begonnenen Untersuchungen wurden in den folgenden Jahren mit verfeinerten Hülfsmitteln fortgesetzt.

Hastings[2]) verglich das Spectrum des Sonnencentrums mit dem eines Randes, oder auch die Spectra beider Ränder, indem er ein oder zwei zweckmässig geformte Reflexionsprismen vor den Spalt brachte, die das Licht des Sonnenbildes passend in den Spectralapparat führten. Die Verschiebung war „very clearly shown".

Young[3]) mass die Verschiebung der Sonnenlinien an den beiden Rändern in einem durch ein Rutherfurd-Gitter entworfenen Spectrum. Er fand Zahlen, die im Ganzen mit den durch Fleckenbeobachtungen gefundenen übereinstimmen, jedoch etwas grösser als diese sind.

Eine Vorrichtung, die gestattet, die Spectra der beiden Sonnenränder gleichzeitig im Spectrum zu beobachten, gab ferner Langley[4]) an. Es leuchtet ein, dass die Verschiebung der Sonnenlinien in den beiden an einander angrenzenden Spectren auch dazu dienen kann, die terrestrischen Linien aufzufinden.

Thollon[5]) macht nun umgekehrt von den als unveränderliche Marken im Spectrum bleibenden Linien der Erdatmosphäre Gebrauch, um die Verschiebung der Sonnenlinien zu bestimmen. Er misst dazu das Verhältniss des Abstandes zweier benachbarter Linienpaare, die ziemlich eng sind und sich, in umgekehrter Folge, aus je einer Luftlinie und einer Sonnenlinie zu-

---

Gestirne. Astron. Nachr **74**. p. 305—317 (1869). — Ueber die spectroscopische Beobachtung der Rotation der Sonne und ein neues Reversionsspectroscop. Pogg. Ann. **144**. p. 449—476 (1871). Phil. Mag. (4) **43**. p. 47—52 (1872). Ber. Sächs. Acad. **23**. p. 300—306. — Ueber das spectroscopische Reversionsfernrohr. Pogg. Ann. **147**. p. 617—623 (1871). Carls Rep. **8**. p. 330—335 (1872).

1) A. Secchi, Bull. meteor. dell' osservatorio dell collegio romano. **8**. p. 83 (1871)*.

2) Chas. S. Hasting, Comparison of the spectra of the limb and of the center of the sun, made at the Sheffield scientific school. Amer. J. (3) **5**. p. 369—371 (1873).

3) C. A. Young, Observations on the displacement of lines in the solar spectrum caused by the sun's rotation. Amer. J. (3) **12**. p. 320—328 (1876). — The Sun. p. 100 (1. Aufl.).

4) S. P. Langley, A proposed new method in solar spectrum analysis. Amer. J. (3) **14**. p. 140—146 (1877).

5) L. Thollon, Déplacement de raies spectrales dû au mouvement de rotation du soleil. C. R. **88**. p. 169—171 (1879). — Observation sur un groupe de raies dans le spectre solaire. C. R. **91**. p. 368—370 (1880).

sammensetzen. Auch hier passt das berechnete Resultat zu den sonstigen Bestimmungen.

In sehr geistvoller Weise machte dann Cornu [1]) von der Linienverschiebung bei seinen Untersuchungen über die terrestrischen Linien Gebrauch. Er erzeugt durch ein doppelbrechendes Prisma ein Doppelbild der Sonne auf dem Spalt des Spectroscopes, und benutzt zunächst die Verschiebung, dann auch die Neigung der von dem Sonnenäquator herrührenden Linien, um diese von den terrestrischen zu trennen. Endlich bringt er vor dem Spalt eine oscillirende Linse an, die abwechselnd das Licht von dem einen und von dem anderen Sonnenrande auf den Spalt wirft; so werden die Sonnenlinien in Bänder ausgezogen, während die terrestrischen ungeändert bleiben. Es zeigt sich, dass die Methode ausserordentlich empfindlich ist. Eine an den D-Linien vorgenommene Messung ergiebt eine Verschiebung von $\frac{1}{77.3}$ ihres Abstandes, während $\frac{1}{75}$ berechnet war.

Ausführliche Untersuchungen über die Verschiebung der Linien an den Sonnenrändern stellten dann noch Crew [2]) und namentlich Dunér [3]) an. Beide benutzten Rowlandsche Gitter und bezogen die zu messenden Linien auf die gleichzeitig vorhandenen terrestrischen. Crew ging bis zu 45° heliocentrischer Breite, Dunér sogar bis 75°. Es ergab sich eine gute Uebereinstimmung mit den an Sonnenflecken gemachten Beobachtungen auch insofern, dass die spectroscopische Bestimmung auf dieselben Fragen in Bezug auf die Rotationsgeschwindigkeit in verschiedenen Schichten und verschiedenen Breiten der Sonne führte, wie jene.

300. Doch wir sind mit diesen Untersuchungen schon weit hinausgeeilt über die Zeit des ersten Aufschwungs der Dopplerschen Theorie in ihrer spectroscopischen Anwendung.

Wir wenden uns daher zu den sechziger Jahren zurück, an deren Ende jene astrophysicalischen Versuche stattfanden. Sie blieben nicht allein. Zunächst brachten eine Reihe acustischer Versuche der Theorie eine werthvolle Stütze.

R. König [4]) hatte schon 1865 gezeigt, wie man mit 2 Stimmgabeln das

---

1) A. Cornu, Étude spectrale du groupe de raies telluriques nommé α par Ångström. C. R. **98**. p. 169—176 (1884). — A. Cornu, Étude des bandes telluriques α, B et A du spectre solaire. Ann. chim. et phys. (6) **7**. p. 1—102 (1886).

2) H. Crew, On the period of the rotation of the sun as determined by the spectroscope. Amer. J. (3) **35**. p. 151—159 (1888). — On the period of rotation of the sun. Amer. J. (3) **38**. p. 204—213 (1889).

3) N. C. Dunér, Recherches sur la rotation du soleil. Act. Soc. Ups. (3) **14**. p. 1—75 (1891). — Sur la rotation du soleil. Astron. Nachr. **124**. Nr. 2968. p. 267—270 (1890), nach Öfvers. K. Vet. Ak. Förh. **47**. p. 17—21 (1890).

4) R. König, Catalogue des appareils d'acoustique. Paris 1865*. — Pisco, Die neueren Apparate der Acustik. Wien 1865*, p. 224. — R. Radau, L'acoustique ou les phénomènes du son. Paris 1867*, p. 283—285.

Dopplersche Princip quantitativ prüfen kann, indem man passend erregte Schwebungen der bewegten Gabeln zählt. Ja selbst mit einer Gabel lässt sich der Versuch machen; das acustische Spiegelbild der ersten Gabel vertritt dann die zweite.

Ohne Kenntniss der Königschen Versuche gab Mayer [1]) dann eine ganz ähnliche Anordnung. Die Resonanz zweier Gabeln hört auf, wenn eine bewegt wird; umgekehrt kann man verstimmte Gabeln durch geeignete relative Bewegung zur Resonanz bringen.

Schüngel [2]) versuchte sogar auf die Abzählung der Schwebungen mechanisch bewegter Stimmgabeln eine Methode zur Bestimmung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles zu gründen.

Weiterhin verbesserte dann Mach [3]) seine Versuchsanordnung mit der rotirenden Pfeife und gab eine Methode an, die Wirkung einer Bewegung einer Erschütterungsquelle auf die erregten Schwingungen mit Hülfe der Wellen einer Quecksilberoberfläche sichtbar zu machen. Ein Membranmanometer ist dazu mit einer Sirene verbunden; die Membran trägt einen Stift, der in Quecksilber taucht. Die Oberfläche des letzteren wird dann durch eine synchron mit der Sirene rotirende durchlöcherte Scheibe betrachtet.

Endlich wiederholte H. C. Vogel [4]) die Beobachtungen Buys Ballots in genauerer Weise und unter Anwendung aller Vorsichtsmaassregeln, indem er statt der von Buys Ballot benutzten Blasinstrumente die Dampfpfeife der Locomotive selbst zur Tonquelle nahm. Die beobachteten Tondifferenzen stimmten innerhalb der Fehlergrenzen mit der Theorie Dopplers überein.

301. Doch auch diese letztere selbst wurde gefördert. Fast gleichzeitig wandten sich Ketteler, Eötvös und Veltmann derselben zu. Der erstere begann 1871, veranlasst durch die Abhandlungen von Klinkerfues, eine Reihe von Arbeiten, die er später zusammenfasste, umänderte und mit Zusätzen versehen als „astronomische Undulationstheorie" neu herausgab [5]). So

---

1) A. M. Mayer, Acustische Versuche zum Erweise, dass die Wellenlänge eines sich fortbewegenden schwingenden Körpers verschieden ist von derjenigen, welche derselbe vibrirende Körper ohne Ortsveränderung hervorbringt. Pogg. Ann. **146**. p. 110—115 (1872). Carls Repert. **8**. p. 128—152 (1872). Phil. Mag. (4) **32**. p. 278—281 (1872). — Dazu: R. Radau, Bemerkungen über den Einfluss der Bemerkung der Tonquelle auf die Höhe des Tones. Carls Repert. **8**. p. 46—48 (1872). — A. Mayer, Mittheilung über Dr. R. Radaus Bemerkungen über den Einfluss der Bewegung der Tonquelle auf die Höhe des Tones. Carls Repert. 8. p. 191—194 (1872). — Errata in Dr. Meyers Acustische Versuche. Carls Repert. **4**. p. 379—380 (1872).

2) Schüngel, Ueber Aenderung der Tonhöhe durch Ortsveränderung der Schallquelle und eine darauf gegründete Bestimmung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles. Pogg. Ann. **150**. p. 356—368 (1873).

3) E. Mach, Neue Versuche zur Prüfung der Dopplerschen Theorie der Ton- und Farbänderungen durch Bewegung. Wien. Ber. **77**. II. p. 299—310 (1878). Dazu auch: D. van Gulik, Zur Demonstration des Dopplerschen Principes. Zs. f. Unterr. **14**. p. 288—290 (1901).

4) H. C. Vogel, Ueber die Veränderung der Tonhöhe bei Bewegung eines tönenden Körpers. Pogg. Ann. **158**. p. 287—306 (1876).

5) E. Ketteler, Ueber den Einfluss der astronomischen Bewegungen auf die optischen Erscheinungen. Pogg. Ann. **144**. p. 109—127 (1871). Pogg. Ann. **147**. p. 404—429 (1872).

ist denn die Theorie Kettelers durchaus ungleich und wenig übersichtlich. Während der Untersuchung selbst erweitert sich der Kreis der Betrachtung. Dieselbe geht aus von einer Kritik Klinkerfues, dessen Ableitungen durch eine andere ersetzt werden, die gleichfalls auf mechanischer Grundlage ruht, im übrigen sehr umständlich ist; dann thut jedoch Ketteler einen wichtigen Schritt vorwärts, indem er die Dopplersche Theorie auf die Reflexion anwendet und nachweist, dass auch bei der Reflexion an einem bewegten Körper eine Wellenlängenänderung stattfindet, die gefunden wird, wenn man die scheinbare Bewegung des Spiegelbildes der Lichtquelle in Bezug auf den bewegten Körper in Rechnung zieht. Endlich combinirt er seine Lichttheorie für bewegte Körper, die ebenfalls zum Fresnelschen Fortführungscoefficienten führt, mit dem Dopplerschen Princip und gelangt so zu dem Nachweis, dass auch mit der Brechung an einem bewegten Gitter eine Wellenlängenänderung verknüpft ist, wobei indes hervorzuheben ist, dass die Bewegung des Gitters oder des Prismas relativ zum Beobachter und zur Lichtquelle stattfinden muss.

W. Michelson[1]) hat in der neuesten Zeit für Prismen entsprechende Sätze in allgemeinerer und eleganterer Weise abgeleitet und darauf aufmerksam gemacht, dass in einigen Fällen wirklich Bewegungen prismatoidischer Massen eintreten könnten, deren Effect in einer Aenderung der bemerkten Wellenlänge bestände.

302. Wir kehren zu Ketteler zurück. Man findet bei ihm weiterhin noch eine Rechnung über den bekannten Versuch Klinkerfues, betreffend die Absorption des Bromdampfes[2]). Ferner berechnet Ketteler den Einfluss der Bewegung auf die Intensität. Schon Doppler hatte einen solchen behauptet, wie wir sahen; Fizeau hatte eine Formel aufgestellt, und auch die Formeln Petzvals hatten einen Einfluss ergeben. Ketteler betrachtet die Amplitude einer Schwingung als unabhängig von der Bewegung des schwingenden oder die Wellenbewegung erregenden Körpers. Alsdann hebt sich für einen kurzen Zeitraum immer der Einfluss des als Mittelwerth genommenen absoluten Abstandes des Beobachters von der Lichtquelle gegen die Veränderung der Schwingungsdauer nach dem Dopplerschen Principe weg, und es kommt das Resultat, dass die Intensität in grossen Entfernungen vom leuchtenden Körper von dessen Bewegung unabhängig sei.

Dieses Resultat Kettelers wurde von Eötvös[3]) angefochten, der sich

Pogg. Ann. **146.** p. 406—431 (1872). — Nachträglicher Zusatz zu der Abhandlung über die Aberration. Pogg. Ann. **147.** p. 478—479 (1872). — Astronomische Undulationstheorie oder die Lehre von der Aberration des Lichtes. 274 pp. 8°. Bonn 1873 bei P. Neusser.

1) W. Michelson, On Doppler's principle. Astroph. J. **13.** p. 192—198 (1901). — Zur Frage über die richtige Anwendung des Dopplerschen Principes. J. de russ. phys. chem. Ges. **21.** Nr. 7 (1899)*. Fortschr. (2) **55.** p. 662 (1899).

2) Man vergl. auch H. Haga, Ueber den Versuch von Klinkerfues, Recueil de travaux offerts par les auteurs à H. A. Lorenz. La Haye 1900 bei Martinus Nijhoff. p. 583—587.

3) R. Eötvös, Ueber die Intensität der wahrgenommenen Schwingungen bei Bewegung der Schwingungsquelle und des Beobachters. Pogg. Ann. **152.** p. 513—535 (1874).

unabhängig von jenem mit demselben Gegenstande beschäftigt hatte. Nur legt Eötvös nicht die Formeln für die „Excursion“ des schwingenden Theilchens, sondern für seine Geschwindigkeit den Rechnungen zu Grunde und betrachtet so auch nicht die Amplitude, sondern die Maximalgeschwindigkeit als constant. Dadurch gelangt er zu Formeln für die Intensität, die sowohl die Geschwindigkeit des Beobachters, wie auch der Quelle enthalten.

Nunmehr corrigirte Ketteler [1]) sein Resultat und gab eine Berechnung auf der Grundlage Eötvös', die nur theilweise zu denselben Ergebnissen führte, wie sie dieser erhalten hatte, jedoch die gleiche Formel lieferte, die schon 1854 von Fizeau angegeben worden war.

An der Kritik der Kettelerschen Theorie betheiligte sich auch Veltmann [2]) im Zusammenhang mit seiner auf kinematischer Grundlage sich aufbauenden Aberrationstheorie.

303. Weiterhin beschäftigte sich dann Lord Rayleigh [3]) bei seinen acustischen Untersuchungen mit dem Dopplerschen Princip, indem er die Schwingung einer gespannten Saite für eine bewegte Störungsquelle berechnete und in derselben Weise die Luftwellen einer Dimension, im Falle der tönende Körper sich bewegt. Es ergiebt sich eine Aenderung nicht nur der Wellenlänge, sondern auch der Amplitude; allein dieser letztere Einfluss ist bei grosser Entfernung der Schallquelle zu vernachlässigen.

Wir nennen von weiteren Bearbeitungen der Theorie auf acustischem Gebiete noch diejenige von Was [4]) und besonders die auf elastischer Grundlage fussende Theorie Voigts [5]), die sowohl die Licht- wie die Schallwellen ins Auge fasst. Die Betrachtung ist hier sehr allgemein. Den Ausgangspunkt bilden die für die Wellenbewegung in einem elastischen Medium geltenden Differentialgleichungen; es wird dann untersucht, unter welchen Bedingungen die letzteren noch von ihren Integralen erfüllt werden, wenn man die der Bewegung entsprechende Zeit- und Coordinatentransformation vornimmt. Hinzuzufügen ist die Bedingung, dass jene Integrale dem Gesetz gehorchen, nach welchem der Körper leuchtet, d. h. dass sie an der Oberfläche desselben gewisse vorgeschriebene Werthe annehmen. Das Ergebniss zeigt, dass im allgemeinen das Dopplersche Princip in der ersten Annäherung gilt, während es allerdings in einigen Fällen auch nicht in erster Ordnung gilt.

304. Die letzte heftige Bekämpfung erfuhr das Dopplersche Princip

---

1) E. Ketteler, Erwiderung auf einige Bemerkungen des Herrn Baron Eötvös. Pogg. Ann. **154**. p. 260—271 (1875).

2) W. Veltmann, Fresnels Hypothese zur Erklärung der Aberrationserscheinungen. Astr. Nachr. **75**. p. 145—160 (1870). — Ueber die Fortpflanzung des Lichts in bewegten Medien. Astron. Nachr. **76**. p. 129—144 (1870). Zusammengefasst in: Ueber die Fortpflanzung des Lichts in bewegten Medien. Pogg. Ann. **150**. p. 497—535 (1873).

3) Lord Rayleigh, Die Theorie des Schalles. Uebersetzt von F. Neesen. Braunschweig 1880 bei Vieweg. Bd. I, p. 250—251; Bd. II, p. 182—186.

4) Was, Het beginsel van Doppler in de geluidsleer. Leiden bei Engels, 1881*.

5) W. Voigt, Ueber das Dopplersche Princip. Gött. Nachr. 1887, p. 41—51.

von van der Willigen[1]), der 1874 eine umfangreiche Abhandlung veröffentlichte, in der er das ganze ihm bekannte Material einer ablehnenden Kritik unterzog. Die sämmtlichen bis dahin ausgesprochenen theoretischen Ansichten werden als mehr oder minder grobe Irrthümer, die positiven Ergebnisse aller Versuche als Beobachtungsfehler erklärt, die entstanden seien durch unvermeidliche Mängel der Apparate.

Die isolirten Wellenimpulse Dopplers sind auch für ihn der Stein des Anstosses. Man müsse auf das mechanische Detail des Vorganges eingehen. Mit einer sonderbaren Verquickung der Vorgänge bei dem Zustandekommen einer stehenden Welle mit dem Huygensschen Princip nimmt er an, die secundären Erregungscentren sendeten nach allen Seiten, auch nach rückwärts, Impulse aus, durch deren Interferenz die eigentliche Wellenbewegung zustande komme. So gelangt van der Willigen zu dem Schlusse, dass auch bei einer Bewegung des strahlenden Körpers keine Aenderung der Lichtperiode eintreten könne, da alle nicht mit der dem Ruhezustande entsprechenden Phase eintreffenden Erregungen sich wirkungslos zerstreuen müssten. Demgemäss ergebe die Dopplersche Ansicht von den Wellenstössen sogar, dass alles Licht ausgelöscht werde, sobald die Annäherungsgeschwindigkeit der Lichtquelle gleich der Hälfte der Fortpflanzungsgeschwindigkeit sei.

Während nun van der Willigen das Dopplersche Princip in seiner physiologischen Bedeutung gelten lässt, wenn wir uns einmal dieses Ausdruckes bedienen dürfen, spricht er ihm, ähnlich wie früher Petzval, jede objective Bedeutung ab. Zu dem Widerspruch, in den er sich dadurch verwickelt, bemerkt er: „ce sont là, en effet, deux éléments qu'il faut ici nettement distinguer: le nombre des poussées d'onde recueillies et le nombre des vibrations executées par les molécules du milieu dans un temps donné; le premier est changé. le second ne l'est pas.“

Er will zugeben, dass ein gelber Lichtstrahl dem Auge roth erscheinen könne, allein er meint, ganz wie früher Klinkerfues: „le rayon n'en continuera pas moins, avec le même prisme, à avoir comme rayon rouge le même indice de réfraction, par conséquent la même déflexion, qu'il avait comme rayon jaune lorsque la source était immobile, — à condition que la durée de vibration de ses molécules et la longueur d'onde proprement dite n'aient subit aucune altération.“

Zuletzt fasst er seine Einwürfe in folgenden Sätzen zusammen:

1. que dans un milieu élastique indéfini aucune impulsion ou choc moléculaire, aucune phase, ne peut être transmise comme telle, mais seulement comme partie intégrante d'une vibration moléculaire qui émane d'un point fixe ou comme poussée d'onde ou phénomène sommatoire des vibrations élémen-

1) V. S. M. van der Willigen, Sur la fausseté de la proposition que la réfraction des rayons lumineux est modifiée par le mouvement de la source lumineuse et du prisme. Arch. Mus. Teyler 3. p. 305—376 (1874). — Dazu auch: Sur l'influence que le mouvement de la Terre exerce sur les phénomènes de diffraction. Arch. Mus. Teyler 3. p. 72—83. (1876) p. 82.

taires de milliers de molécules; 2. qu'en supposant même, que les impulsions différentielles, les phases, d'une source animée d'une vibration fixe et d'un mouvement de translation, puissent cheminer isolément d'une façon stable, leur recombinaison en une vibration allongée ou raccourcie se heurte à des difficultées insurmontables, aussitôt qu'on s'écarte tant soit peu de la direction du mouvement de la source; et 3. que l'absorption, par une atmosphère interposée ajoute des difficultés encore plus graves à celles que cette théorie des pulsations rencontre déjà en elle même."

305. Doch wir wollen van der Willigen nicht weiter in seinen verworrenen Missverständnissen folgen, aus denen er sich künstliche Hindernisse aufbaut, sondern werfen nur noch einen Blick auf die Art, wie er sich mit den Arbeiten seiner Vorgänger und mit ihren experimentellen Resultaten abfindet. Der Fehler Petzvals bei der Ableitung der „veredelten" Dopplerschen Theorie soll darin bestehen, dass die Differentialimpulse, deren Summation die Formeln Dopplers ergiebt, nicht in Schwingungen aufgelöst seien, die sich vorwärts und rückwärts fortpflanzen. Die Theorie von Klinkerfues wird mit derselben Begründung abgelehnt. Dann geht van der Willigen zu den Beobachtungen von Huggins, Secchi, Vogel und Lockyer über. Er sucht — wie es später auch Secchi, Spée u. A. thaten[1]) — die Verschiebungen der Linien in den Sternspectren als Wirkungen des Spectralapparates zu erklären, die möglicherweise verursacht seien durch ungleichen Abstand der beiden zu vergleichenden Lichtquellen vom Spalte, ungleiche Absorption im Prisma, Verschiedenheit der Lichtwege, Temperaturdifferenzen[2]) u. dergl. mehr.

Die Verzerrungen, die Lockyer, Vogel u. A. an den Linien von Protuberanzen bemerkten, sollen von ungleichmässigen Verbreiterungen der Linien in Verbindung mit ungleichmässiger Absorption im Prisma, ungleichmässiger Beleuchtung des Spaltes u. s. w. herrühren.

Mit denselben Gründen wird endlich die Beweiskraft der Beobachtungen Vogels und Zöllners mit dem Reversionsspectroscop über die Linienverschiebungen am Ost- und Westrand der Sonne und ebenso der Versuche Secchis und Youngs bestritten.

Endlich beschäftigt sich van der Willigen mit dem Einfluss der Bewegung auf das Absorptionsspectrum eines absorbirenden Mittels, indem er auch hier Schwierigkeiten zu finden glaubt. Er nimmt Anstoss an der Vorstellung, dass ein sich bewegender absorbirender Dampf Strahlen durchlassen kann, die der glühende Dampf emittirt, und die der kältere, ruhende Dampf absorbiren würde, und findet diese Folgerung „étrange". Dann verwechselt er den zuletzt genannten Fall mit der Absorption in der absorbirenden Hülle der Sonne. Er findet in der Umkehrung der hellen Linien im Spectrum der Sonnen-

1) Man vergl. § 296.

2) Dazu auch H. W. Hennessey, Note on displacement of the solar spectrum. Proc. Roy. Soc. **22.** p. 219—220 (1874).

atmosphäre einen Widerspruch gegen die Folgerungen der Dopplerschen Theorie, indem er ganz übersieht, dass in dem Beispiel der Sonne der emittirende Körper und die absorbirende Schicht sich relativ zu einander gar nicht bewegen.

306. Wir verlassen damit van der Willigen, dessen Angriffe gegen das Dopplersche Princip trotz ihrer Heftigkeit den Fortschritt der Dopplerschen Theorie nicht aufzuhalten vermochten und wieder einmal in der an Wirrnissen reichen Geschichte der Spectroscopie das Beispiel eines sonst verdienstvollen Forschers zeigten, der sich durch vorgefasste Meinungen ganz die unbefangene Würdigung der Thatsachen rauben liess.[1]

An Widerlegungen fehlte es natürlich nicht. Hoorweg[2] untersuchte die Wirkung eines Spectroscopes von dem Gesichtspunkte aus, ob Linienverschiebungen der von van der Willigen angenommenen Art möglich seien, und kam zum Schlusse, dass bei richtiger Justirung der Ort einer Linie im Spectrum von dem Apparat nicht beeinflusst werde. Zenker[3] war der Meinung, nur ein klares Experiment könne hier helfen und schlug vor, an Planeten, besonders am Jupiter Messungen der Absorptionslinien des Sonnenspectrums vorzunehmen und die Resultate mit den anderweitig bestimmten bekannten Geschwindigkeiten zu vergleichen. Er irrte sich jedoch insofern, als er übersah, dass man im reflectirten Licht der Planeten den doppelten Effect bekommen müsse. Weiterhin stellten Vogel[4] und Mach[5] ihre bereits erwähnten acustischen Versuche an. Mach weist hierbei darauf hin, dass van der Willigen sich mit sich selbst in Widerspruch setze, wenn er die Thatsächlichkeit der acustischen Versuche zugebe; er führt aus, dass das Dopplersche Princip sich als kinematische Nothwendigkeit aus der zeitlichen Fortpflanzung von Licht und Schall, aus ihrer räumlichen Periodicität und aus der Möglichkeit folge, sie algebraisch zu summiren. Zugleich vertheidigt er seine schon früher[6] ausgesprochene Ansicht, dass das Wandern

1) Wie sehr damals die Dopplersche Theorie noch Missverständnissen ausgesetzt war, zeigt sogar Mascart, wenn er bemerkt: „Toutes ces questions sont tres-délicates et ont souvent conduit à des interprétations contradictoires. Ainsi M. Huggins a observé, que la raie F du spectre du Sirius n'est pas située rigoureusement au même point que la raie correspondante dans les autres spectres d'étoiles ou de sources terrestres, et il a attribué ce déplacement au mouvement relatif de Sirius et de la Terre. Je crois que l'interprétation de M. Huggins est exacte, mais il importe de remarquer, qu'elle est contraire à la formule de Fresnel et à l'expériment d'Arago, d'après lesquelles le mouvement de la Terre serait sans influence.“ (E. Mascart, Recherches sur les modifications qu'éprouve la lumière par suite du mouvement de la source lumineuse et du mouvement de l'observateur. Ann. éc. norm. (2) **1**. p. 157—214 (1872), Anm. p. 162. Ann. éc. norm. (2) **3**. p. 363—420 (1874). J. de phys. **4**. p. 129—134 (1875)).

2) J. L. Hoorweg, Ueber den Gang der Lichtstrahlen durch ein Spectroscop. Pogg. Ann. **154**. p. 423—444 (1875). — Sur la théorie de Doppler. Arch. Néerl. **9**. p. 1—40 (1874)*.

3) W. Zenker, Zur Entscheidung über die Dopplersche Theorie. Astron. Nachr. **85**. p. 151—154 (1875).

4) H. C. Vogel, Ueber die Veränderung der Tonhöhe bei Bewegung eines tönenden Körpers. Pogg. Ann. **158**. p. 287—306 (1876).

5) Vergl. § 280.

6) E. Mach, Beiträge zur Dopplerschen Theorie der Ton- und Farbänderungen durch Bewegung. Prag 1874 bei Calwe, p. 34.

der Interferenzstreifen bei gewissen Interferenzversuchen ein directer Beweis des Dopplerschen Principes sei.

307. Alle Zweifel an der Gültigkeit des letzteren auch auf optischem Gebiete wurden jedoch durch die erfolgreichen spectroscopischen Anwendungen beseitigt, die die nächsten Jahre brachten. Der zahlreichen Versuche über die Verschiebung der Sonnenlinien ist bereits gedacht worden. Vor allem waren die mit Hülfe der tellurischen Linien vorgenommenen Messungen frei von allen Einwürfen, die Secchi und van der Willigen gemacht hatten.

Dazu kamen die Beobachtungen an Planeten und Kometen. Nachdem schon seit 1876 in Greenwich Bestimmungen der Rotationsdauer namentlich des Jupiter auf spectroscopischem Wege[1]) zur Controlle der Instrumente angestellt worden waren, gelang es an den Kometen des Jahres 1882, die die D-Linien zeigten, verschiedenen Beobachtern deren Verschiebung nachzuweisen. Thollon und Gouy[2]) maassen sie für den grossen Kometen von 1882 gegen das Spectrum des diffusen Sonnenlichtes und fanden eine Geschwindigkeit von 61—76 km, während die astronomische Berechnung 73 km ergab. Wir können an dieser Stelle nicht genauer auf die spectroscopische Untersuchung der Planeten eingehen und nennen nur eine Bestimmung der Bahngeschwindigkeit der Venus, die Vogel[3]) 1889 mit Hülfe der Linienverschiebung in dem photographisch fixirten Spectrum vornahm und die sehr gut mit der sonstigen Erfahrung übereinstimmte. Vor allem ist auf die Untersuchungen von Deslandres und Keeler an den Spectren der Planeten[4]) hinzuweisen und auf die überraschenden und schönen Resultate, die Keeler durch die spectrographische Untersuchung des Saturnringes[5]) erzielte. Bei geeigneter Stellung der Ringebene und passender Orientirung des Apparates zu derselben bemerkt man, dass die zum Ring gehörigen Linienstücke eine eigenthümlich gekrümmte Gestalt annehmen, die nach dem Dopplerschen Princip auf eine meteorische, Beschaffenheit der Saturnringe hindeutet.

Die Beobachtungen und Messungen Keelers wurden dann von Des-

---

1) Greenwich Observ. 1876. Report p. 12.

2) L. Thollon et A. Gouy, Sur une comète observée à Nice. C. R. **95**. p. 555—557 (1882). — Sur le déplacement des raies du sodium, observé dans le spectre de la grande comète de 1882. C. R. **96**. p. 371—372 (1883). — Dazu: H. C. Vogel, Fernere Beobachtungen über das Spectrum des Cometen Wells. Astron. Nachr. **102**. p. 199 (1882), der gleichfalls die Verschiebung der D-Linien beobachtete.

3) H. C. Vogel, On the photographic method of determining the velocity of stars in the line of sight. Monthly Not. **52**. p. 87—96 (1891).

4) H. Deslandres, Recherches spectrales sur la rotation et les mouvements des planètes. C. R. **120**. p. 417—425 (1895). — J. E. Keeler, Measurement by means of the spectroscope of the velocity of rotation of the planets. Rep. Brit. Ass. 1896. p. 729—731.

5) J. E. Keeler, A spectroscopic proof of the meteoric constitution of Saturn's ring. Astrophys. J. **1**. p. 416—427 (1895). Dazu auch: Monthly. Not. **55**. p. 474 (1895), wo eine Copie seiner Aufnahme gegeben wird. — Conditions affecting the form of lines in the spectrum of Saturn. Astroph. J. **2**. p. 63—68 (1895). — Dazu: H. Seeliger, Bemerkung über die Rotation des Saturnrings. Astron. Nachr. **138**. p. 99—102 (1895). — J. E. Keeler. Note on the rotation of Saturn's rings. Astron. Nachr. **139**. p. 5—6 (1896).

landres[1]), Campbell[2]), Belopolski[3]) wiederholt und bestätigt. Die Messungen, die der Letztere weiterhin über die Jupiter-Rotation vornahm[4]), führten zu etwas kleineren Zahlen, als die directen Beobachtungen ergaben, zeigten jedoch auch hier im allgemeinen die Richtigkeit der Dopplerschen Theorie.

308. Auch die Bestimmung der Bewegung der Sterne im Visionsradius, die während der 70er Jahre, wie wir sahen, noch zu den am wenigsten gereiften Früchten der Doppler-Fizeauschen Theorie gehörte und sogar Secchi nicht glücken wollte, entwickelte sich in glänzendster Weise, sobald die Ocularmessung, die nur in den Händen weniger besonders geschickter Beobachter und unter günstigen äusseren Umständen Ergebnisse liefern konnte, durch das photographische Verfahren ersetzt wurde.

Die Bemühungen, Sternspectra zu photographiren, reichen bis 1863 zurück, wo Huggins[5]) den ersten Versuch machte. 1872 hatte Draper[6]) den ersten Erfolg, dem sich bald Huggins[7]) anschloss. Seit Anfang der 80er Jahre wurde dann die Methode von diesem und Pickering[8]) mit wachsendem Erfolge angewendet. Den für die Verwendung des Dopplerschen Principes entscheidenden Schritt that jedoch erst H. C. Vogel[9]) im Jahre 1888, indem er das spectrographische Verfahren zur Bestimmung der Bewegung der Sterne im Visionsradius anwandte. Alle Vortheile, die die Photographie sonst den spectroscopischen Studien brachte, zeigten sich auch hier sogleich in reichstem Maasse, und bald nahm die Astrospectroscopie einen ungeheuren Aufschwung. Wir nennen hier nur wenige Namen, an die sich dieser Fortschritt knüpft[10]):

1) H. Deslandres, Recherches spectrales sur les anneaux de Saturne. C. R. **120**. p. 1155—1158 (1895).

2) W. W. Campbell, A spectroscopic determination of velocities in the system of Saturn. Astrophys. J. **2**. p. 127—135 (1895), man vergleiche auch: The determination of the moon's theoretical spectrographic velocity. Astroph. J. **11**. p. 141—143 (1900), wo Campbell 1.14 km als Mondgeschwindigkeit berechnet, während die spectrographische Messung 1.46 km ergiebt.

3) A. Belopolski, Recherches sur les déplacements des raies dans le spectre de Saturne et de son anneau. Bull. Acad. Pétersbourg (5) **3**. p. 379—403 (1896) Russisch. — Spectrographische Untersuchungen des Saturnringes. Astron. Nachr. **139**. p. 1—4 (1895).

4) A. Belopolski, Spectrographische Untersuchungen über Jupiter. Astron. Nachr. **139**. p. 209—214 (1896).

5) Vergl. Bd. I, p. 607.

6) H. Draper, On photographying the spectra of the stars and planets. Amer. J. (3) **18**. p. 419—425 (1879). Proc. Americ. Acad. **19**. p. 231—261 (1883).

7) W. Huggins, Note on the photographic spectra of stars. Proc. Roy. Soc. **25**. p. 445—446 (1876).

8) E. C. Pickering, The Draper catalogue of stellar spectra. Ann. Harv. Coll. Obs. **27**. p. 1—388, Cambridge 1890. Vergl. auch: The Henry Draper memorial. First annual report of the photographic study of stellar spectra. Conducted at the Harvard college observatory. Cambridge 1887.

9) H. C. Vogel, Ueber die Bestimmung der Bewegung von Sternen im Visionsradius durch spectrographische Beobachtung. Berl. Ber. 1888. p. 397—401. — Ueber die Bestimmung der Bewegung von Sternen im Visionsradius. Astron. Nachr. **119**. p. 97—99 (1888). — Ueber die auf dem Potsdamer Observatorium unternommenen Untersuchungen über die Bewegung der Sterne im Visionsradius vermittelst der spectrographischen Methode. Astron. Nachr. **121**. p. 241—258 (1889).

10) Man vergl. A. Cornu, Sur le méthode Doppler-Fizeau permettant la détermination par l'analyse spectrale, de la vitesse des astres dans la direction du rayon visuel. Ann. du Bur. des Long. 1891. D. p. 1—40.

H. C. Vogel und seine Schule, Huggins, J. N. Lockyer, E. C. Pickering, H. Deslandres, J. E. Keeler, W. W. Campbell, A. Belopolski, N. Dunér[1]) u. A.

309. Die durch die Photographie angebahnte exacte Kenntniss der Sternspectren ermöglichte nun auch die Ausführung der Idee, die schon Doppler, freilich in ganz anderer Art, vorgeschwebt hatte und zuerst von Fizeau und später von Mach klar ausgesprochen worden war. Nachdem man schon wiederholt geglaubt hatte, periodische Linienverschiebungen in Sternspectren zu finden[2]), glückte H. C. Vogel[3]) 1889 der exacte Nachweis am Spectrum des Algol, und damit war der Beweis eines Doppelsystems erbracht, dessen Elemente sich aus der Periode der Linienverschiebungen berechnen liessen.[4]) Pickering und Andere folgten bald, so dass die Mannigfaltigkeit der heute bekannten Systeme aus einem hellen und dunklen Stern oder auch aus zwei hellen Sternen schon eine sehr grosse ist.

310. Auch auf anderen Gebieten zeigte sich die Tragweite und Fruchtbarkeit der in ihren Grundzügen so einfachen Theorie Dopplers. Die Rotation der Planeten und der Fixsterne muss nämlich nach Doppler eine Verbreiterung der Linien im Spectrum hervorrufen, sobald wir bei ersteren nicht das Licht eines bestimmten Theiles der Oberfläche benutzen; bei den Sternen ist ein solches Verfahren überhaupt nicht möglich. Abney[5]) machte 1887 auf diesen Punkt aufmerksam, suchte die Linienverbreiterung in zahlreichen Sternspectren damit zu erklären und schlug vor, aus der Linienverbeiterung die Rotationsdauer zu bestimmen. Dem gegenüber wies H. C. Vogel[6]) auf die Bedenken und Schwierigkeiten eines solchen Verfahrens hin. Ganz abgesehen von einem möglichen Einfluss von Druck und Temperatur auf die unscharfe Begrenzung der Linien genüge es nicht, dass nur einzelne Linien verbreitert seien; man dürfe nur dann auf Rotation schliessen, wenn alle Linien gleichmässig afficirt erschienen.

1) Seit 1895 geben die Bände des Astrophysical Journal eine Uebersicht des auf diesem Gebiete Geleisteten.

2) Z. B. Greenwich Observations, Report p. 10—11 (1884); p. 10—11 (1885); p. 11—13 (1887); p. 11—12 (1888).

3) H. C. Vogel und J. Scheiner, Resultate spectrographischer Beobachtungen des Sterns Algol. Berl. Ber. 1889. p. 1045—1046. — H. C. Vogel, Spectrographische Beobachtungen an Algol. Astron. Nachr. **123**. p. 289—292 (1890).

4) J. Wilsing, Ueber die Bestimmung von Bahnelementen enger Doppelsterne aus spectroscopischen Messungen der Geschwindigkeitscomponenten. Astron. Nachr. **134**. p. 89—92 (1893). — A. A. Rambaut, On the determination of double star orbits from spectroscopic observations of the velocity in the line of sight. Monthly. Not. **51**. p. 316 (1891). — R. Lehmann-Filhés, Ueber die Bestimmung einer Doppelsternbahn aus spectroscopischen Messungen der im Visionsradius liegenden Geschwindigkeitscomponente. Astron. Nachr. **136**. p. 17—28 (1894). — Der erste Versuch, ein Verfahren zur Bahnberechnung aufzustellen, rührt übrigens von Mach her. E. Mach, Ueber die Aenderung des Tones und der Farbe durch Bewegung. Wien. Ber. (2) **41**. p. 543—560 (1860).

5) W. Abney, Effect of a star-rotation on its spectrum. Monthly. Not. **37**. p. 278—279 (1877).

6) H. C. Vogel, Ueber den Einfluss der Rotation eines Sternes auf sein Spectrum. Astron. Nachr. **90**. p. 72—76 (1877).

311. Aehnliche Betrachtungen, wie sie Abney für die Rotation der Sterne aufgestellt hatte, wandte Lippich[1]) auf die Bewegung der Molecüle eines leuchtenden Gases an und suchte die Verbreitung der Spectrallinien der Gasspectren mit Hülfe des Dopplerschen Principes zu erklären. Ueber die Arbeiten von Pfaundler, Ebert, Rayleigh, Michelson u. A., die sich hieran anschlossen, ist schon an anderer Stelle ausführlich berichtet worden.[2])

312. Dasselbe gilt von einer anderen fruchtbaren Verwendung des Dopplerschen Principes, die wohl zuerst von Wien[3]) und dann von Guillaume[4]) u. A. auf thermodynamischem Gebiete gemacht wurde und sich als bedeutungsvoll erwies in den Untersuchungen, die zur theoretischen Herleitung des Strahlungsgesetzes des absolut schwarzen Körpers führten.[5])

313. Dann fand auch das Dopplersche Princip Aufnahme in die neueren optischen Theorien, die genöthigt waren, es als erstes Näherungsgesetz für die in den experimentell geprüften Fällen geltenden Bedingungen, unter das Programm der von ihnen zu umfassenden Thatsachen einzusetzen. Während so das Dopplersche Princip in erster Annäherung als Postulat für die Optik und Electrodynamik bewegter Körper anzusehen ist, erfährt es andererseits eine Begrenzung seiner Gültigkeit und eine Bereicherung seines Inhalts und seiner Beziehungen, die ausserhalb des Machtbereiches der kinematischen Begründung liegt. Es scheint indes vorläufig nicht, als ob Hoffnung auf experimentelle Ergebnisse wäre, da alle Differenzen gegen die einfachen kinematischen Formeln mindestens die zweite Potenz des Verhältnisses der Körpergeschwindigkeit zur Lichtgeschwindigkeit zum Factor haben.[6]) Es mag jedoch auf eine Bemerkung von Lorentz[7]) hingewiesen sein, nach dessen Theorie eine über Michelson hinausgehende Wiederholung des berühmten Interferenzversuches den experimen-

1) F. Lippich, Ueber die Breite der Spectrallinien. Pogg. Ann. **139**. p. 465—479 (1870).

2) L. Pfaundler, Ueber die Anwendung des Dopplerschen Principes auf die fortschreitende Bewegung leuchtender Gasmassen. Wien. Ber. (2) **76**. p. 852—857 (1877). — H. Ebert, Zur Anwendung des Dopplerschen Principes auf leuchtende Gasmolecel. Wied. Ann. **36**. p. 466—473 (1889). — Lord Rayleigh, On the limit to interference when light is radiated from moving molecules. Phil. Mag. (5) **27**. p. 298—304 (1889). — A. A. Michelson, On the application of interference methods to spectroscopic measurements, II. Phil. Mag. (5) **34**. p. 280—299 (1892). — Lord Rayleigh, The interference bands of approximately homogeneous light. Phil. Mag. (5) **34**. p. 407—411 (1892). — Man vergl. diesen Band, Kap. V, § 223—225.

3) W. Wien, Eine neue Beziehung der Strahlung schwarzer Körper zum zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie. Berl. Ber. 1893. p. 55—62. — Temperatur und Entropie der Strahlung. Wiedem. Ann. **52**. p. 132—165 (1894).

4) Ch. Guillaume, Applications du principe de Doppler à l'énergie des radiations. J. de Phys. (3) **4**. p. 24—29 (1895).

5) Vergl. diesen Band, Kap. II, § 73 u. ff.

6) Man vergl. die Referate von W. Wien und H. A. Lorentz, Ueber die Fragen, welche die translatorische Bewegung des Lichtäthers betreffen. Verh. Ges. d. Naturf. u. Aerzte. 1898, II, **1**. p. 49—65; ferner, ausser Lorentz u. A., P. Drude, Lehrbuch der Optik. Leipzig 1900 bei S. Hirzel, p. 431—433. — E. Cohn, Ueber die Gleichungen des electromagnetischen Feldes für bewegte Körper. Gött. Nachr. 1901. p. 1—26.

7) H. A. Lorentz, Versuch einer Theorie der electrischen und optischen Erscheinungen in bewegten Körpern. Leiden 1893 bei J. Brill. p. 104.

tellen Nachweis der Dopplerschen Veränderung der Schwingungsdauer gestatten würde.

314. Dieses Ziel hat jedoch in allerletzter Zeit Belopolski[1]) auf directerem Wege erreicht, indem es ihm gelang eine schon 1894[2]) von ihm ausgesprochene Idee auszuführen. Er lässt einen Lichtstrahl an schnell rotirenden Spiegeln mehrfach reflectiren, zerlegt dann das Licht spectral und zeigt, dass sich in der That Linienverschiebungen einstellen, die der Rotationsgeschwindigkeit der Spiegel entsprechen. Wenn die Versuche auch noch nicht abgeschlossen sind, so dürfen wir doch wohl sagen, dass mit ihnen eine wesentliche Lücke in dem von Doppler erschlossenen Gebiete ausgefüllt ist, der Mangel eines optisch experimentellen Beweises der Theorie.

Wenn auch wohl nach der Entwicklungsgeschichte des Problems und nach seiner acustischen und astrophysicalischen Prüfung heute niemand mehr ernstliche Zweifel an der Geltung des Principes als Näherungsgesetz hegt, so kommt doch eine experimentelle physicalische Prüfung schon um ihrer selbst willen erwünscht und dies um so mehr, als durch die neueren Ergebnisse der Spectroscopie — wir nennen nur die Untersuchungen von Humphreys und Mohler, Wilsing, Julius, Wood[3]) und Michelson[4]) — eine Reihe von Verschiebungsursachen aufgedeckt sind, die im Stande sind, die Wirkung einer Bewegung zu verdecken, zu fälschen oder vorzutäuschen.

ZWEITER ABSCHNITT.

Theorie des Dopplerschen Principes.

315. Wie alle physicalischen Vorgänge, die sich mit endlicher Geschwindigkeit im Raume ausbreiten, so hängen auch die Strahlungserscheinungen von der absoluten oder relativen Bewegung der Körper gegen einander ab. Wir können dabei drei Arten von Bewegungen unterscheiden:

1. die Bewegung des strahlenden Körpers selbst,
2. die Bewegung des die Strahlung auffangenden Körpers,
3. die Bewegung der in den Gang der Strahlung eingeschalteten brechenden, reflectirenden, beugenden und absorbirenden Medien.

Die umfassende Berücksichtigung sämmtlicher hierher gehörigen Fragen ist das Ziel der electrischen und optischen Theorien für bewegte Körper und kann nur im Rahmen derselben stattfinden. Wir wollen daher im folgenden unter Vernachlässigung aller Richtungsänderungen lediglich zwei Punkte be-

---

1) A. Belopolski, On a apparatus for the laboratory demonstration of the Doppler-Fizeau principle. Astrophys. J. **13**. p. 15—24 (1901).

2) A. Belopolski, Ein Project zur Reproduction der Verschiebung von Spectrallinien bewegter Lichtquellen. Astron. Nachr. **137**. p. 33—35 (1895). Mem. Spett. Ital. **23**. p. 122—124 (1894).

3) Man vergl. diesen Band, § 190 Anm. 2.

4) W. Michelson, On Dopplers principle. Astrophys. J. **13**. p. 192—198 (1901). — Zur Frage über die richtige Anwendung des Dopplerschen Principes. J. russ. phys. chem. Ges. **31**. p. 119—125 (1899)*. — Beibl. 1900. p. 251.

rücksichtigen, nämlich den Einfluss der soeben genannten Bewegungen 1. auf die beobachtete Schwingungszahl oder Wellenlänge und 2. auf die Intensität des wahrgenommenen Lichtes.

Wenn nun so auch manche tiefer gehende Beziehung unberücksichtigt bleibt, so ist andererseits hervorzuheben, dass gerade die spectroscopischen Anwendungen des Dopplerschen Principes in ziemlich weiten Grenzen von den speciellen Annahmen der Theorie unabhängig sind.

316. Wir können die Theorien, aus denen sich der Einfluss einer Bewegung auf die beobachteten Wellenlängen ergiebt, in drei Classen theilen.

In die erste Classe rechnen wir alle elementaren Begründungen. Sie sind ausnahmslos rein kinematisch, passen auf jede Wellenbewegung und führen zu den schon von Doppler gegebenen Formeln. Ihre Anwendung auf die Optik stützt sich auf die Wellennatur des Lichtes, seine zeitliche Ausbreitung und algebraische Summirbarkeit.

In die zweite Classe gehören diejenigen Ableitungen, die auf elastischem oder mechanischem Boden fussen. Sie berücksichtigen bis zu einem gewissen Grade die optischen und die acustischen Erscheinungen. Die Formeln Dopplers ergeben sich als erste Annäherung.

Die dritte Classe endlich wird von den optisch-electrischen Theorien gebildet. Das Ergebniss ist im allgemeinen dasselbe wie bei den mechanischen Theorien.

Die Folgerungen, die sich aus dem gemeinsamen Resultate aller Theorien ziehen lassen für specielle Fälle, z. B. für die Reflexion an einem bewegten Körper etc. werden wir dann noch gesondert verfolgen. Sie werden uns zugleich Aufschluss geben über den Einfluss der im vorigen § an dritter Stelle genannten Bewegungen.

I. Aenderungen der Wellenlänge.

a) Elementare Ableitungen.

317. Die zahllosen elementaren Beweise, die seit Doppler[1] von Sestini[2], Maxwell[3], Everett[4], Stewart[5], Moessard[6], de la Fresnaye[7], Kuhfahl[8] u. s. w. gegeben wurden, sind sämmtlich principiell nicht verschieden und ihrer Natur nach kinematisch.

1) Man sehe § 266.

2) Sestini, Astron. J. **1**. p. 80—90, 1850*. Abgedruckt bei N. Dunér, Recherches sur la rotation du soleil. Act. soc. Ups. (3) **14**. p. 1—78 (1891), p. 26—27.

3) J. C. Maxwell, On the influence of the motions of the heavenly bodies on the index of refraction of light. Abgedruckt in W. Huggins, Further Observations on the Spectra of some stars and nebulae, with an attempt to determine therefrom, whether these bodies are moving towards or from the earth, also observations on the spectra of the sun and of Comet II 1868. Phil. Trans. **158**, II. p. 529—564 (1868), p. 532.

4) Everett, Dopplers principle. Nat. **42**. p. 81 (1890).

5) R. W. Stewart, Dopplers principle. Nat. **43**. p. 80 (1890).

6) Moessard, Sur la méthode Doppler-Fizeau. C. R. **114**. p. 1471—1473 (1892).

7) H. de la Fresnaye, Méthode Doppler-Fizeau: formule exacte; formule approchée: évaluation de l'erreur commise. C. R. **115**. p. 1289—1292 (1892).

8) H. Kuhfahl, Bemerkungen zu der Formel für das Dopplersche Princip. Zs. f. Unterr. **10**. p. 31 (1897).

Für die Fälle des ruhenden Beobachters und der bewegten Quelle oder der bewegten Quelle und des ruhenden Beobachters wird die Zeit zwischen dem Eintreffen zweier entsprechender Wellenphasen berechnet. Die Bewegungen, die stattfinden, sind gleichförmig und geschehen in der Richtung zwischen Beobachter und Quelle. Von allen Einflüssen des Mediums der Lichtbewegung u. s. w. wird abgesehen.

Es leuchtet ein, dass man ebenso die Zahl der in einer Secunde eintreffenden Wellenstösse oder die Wellenlänge berechnen kann. [1])

Irgend eine kinematische Vorrichtung dient zur Demonstration. Eine Stimmgabel, die senkrecht zu ihrer Schwingungsrichtung gleichförmig fortbewegt werden kann, schreibt ihre Schwingungen auf eine berusste Tafel. Diese letztere wird mit constanter, grosser Geschwindigkeit von der Gabel wegbewegt; in einem gewissen Abstande von der Gabel befindet sich, senkrecht zu seiner Bewegungsrichtung, ein Spalt, der sich mit der Gabel in denselben Geraden bewegen lässt. Die Translationsgeschwindigkeit der Gabel, gerechnet zum Spalte hin, sei $+a$, ihre Schwingungszahl n, die Geschwindigkeit der Tafel sei v, die Geschwindigkeit des Spaltes von der Gabel weg $+b$.

1. Fall. Der Beobachter und die Quelle ruht; d. h. $b = o$, $a = o$. Nun schreibt die Quelle auf der Strecke v in 1 Sec. n Schwingungen auf. Der Punkt im Spalte schwingt n mal.

2. Fall. Der Beobachter ruht, die Quelle bewegt sich, d. h. $b = o$. Dann schreibt die Quelle in der Secunde n Schwingungen auf der Strecke $v \mp a$ auf. Die Wellenlänge ist

$$\lambda_1 = \frac{v \mp a}{n} = \frac{v}{n} \frac{v \mp a}{v} = \lambda \frac{v \mp a}{v},$$

und der Punkt des Spaltes macht in der Secunde

$$n_1 = n \frac{v}{v \mp a}$$

Schwingungen.

3. Fall. Die Quelle ruht, der Beobachter bewegt sich, d. h. $a = o$. Die relative Geschwindigkeit von Beobachter und Wellenzug ist $v \mp b$. Der erstere empfängt also in der Secunde

$$n_1 = n \frac{v \mp b}{v}$$

Schwingungen, deren relative Wellenlänge zum Spalte gleich ist

---

1) Eine Ueberlegung Kettelers möge wegen ihrer besonderen Gestalt hier noch ihren Platz finden. Es sei klar, dass bei der Bildung einer Welle an die Stelle von $\frac{\lambda}{2}$ der Ausdruck $\frac{\lambda_1}{2} = \frac{\lambda}{2} - a \frac{T}{2}$ trete, wo T die Schwingungsdauer einer Welle bedeutet. Somit sei $\lambda_1 = (v - a) T$. Die Form einer Welle bleibe aber ihrer Definition nach ungeändert, und da jedes Theilchen im Medium eine vollständige Oscillation machen müsse, erhalte man die neue Schwingungsdauer

$$T_1 = \frac{\lambda_1}{v} = \frac{v - a}{v} T.$$

(Astronomische Undulationstheorie. p. 15—16.)

$$\lambda_1 = \lambda \frac{v}{v \mp b}.$$

4. Fall. Beobachter und Quelle bewegen sich.

Nach Fall 2 haben die aufgeschriebenen Wellen die Länge $\lambda \frac{v \mp a}{v}$. Nach Fall 3 werden die Wellenlängen des Mediums durch die Bewegung des Beobachters im Verhältniss $\frac{v}{v \mp b}$ geändert, also resultirt die Wellenlänge

$$\lambda_1 = \lambda \frac{v \mp a}{v \mp b}$$

oder die Schwingungszahl

$$n_1 = n \frac{v \mp b}{v \mp a}.$$

Im allgemeinen ist also, wie schon Doppler hervorhob, die absolute Bewegung von Quelle und Beobachter nicht gleichgültig; indes ist der Unterschied von der zweiten Ordnung, wenn die Verhältnisse $\frac{b}{v}$ und $\frac{a}{v}$ klein sind.

318. Unter derselben Voraussetzung lassen sich aus den Dopplerschen Formeln, die zunächst für den Fall abgeleitet sind, wo beide Bewegungen in eine Gerade fallen, solche ableiten, wo die Bewegungsrichtungen beliebig sind. Ist der Abstand von Quelle und Beobachter sehr gross, benutzt man also z. B. paralleles Licht und nennt die Winkel, welche die Verbindungsgerade der beiden Körper mit den Bewegungsrichtungen der Quelle oder des Beobachters bildet, bezüglich ε_1 und ε_2, so wird

$$\lambda_1 = \lambda \frac{v \mp a \cos \varepsilon_1}{v \mp b \cos \varepsilon_2}$$

eine Formel, die schon Fizeau[1]) benutzte.

319. Man hat auch versucht, auf elementarem Wege den Einfluss einer Bewegung des Mittels in die Dopplerschen Formeln einzuführen, Everett[2]), Stewart[3]), Moessard[4]), de la Fresnaye[5]) haben derartige Ableitungen gegeben, indem sie eine Bewegung des Mittels als gleichbedeutend betrachten mit einer Vermehrung der Geschwindigkeit der bewegten Körper. Nennen wir die Geschwindigkeit des Mittels am Orte des Beobachters und in der Richtung von dessen Bewegung gerechnet $\mp x_2$ und entsprechend für die Quelle $\mp x_1$, so erhält man

$$\lambda_1 = \lambda \frac{v \mp a \pm x_1}{v \mp b \pm x_2}.$$

---

1) H. Fizeau, Des effets du mouvement sur le ton des vibrations sonores et sur la longueur d'ondes des rayons de lumière. Ann. chim. et phys. (4) **19**. p. 211—221 (1870).

2) Everett, Dopplers principle. Nat. **42**. p. 81 (1890).

3) R. W. Stewart, Dopplers principle. Nat. **43**. p. 80 (1890).

4) Moessard, Sur la méthode Doppler-Fizeau. C. R. **114**. p. 1471—1473 (1892).

5) H. de la Fresnaye, Méthode Doppler-Fizeau; formule exacte; formule approchée; évaluation de l'erreur commise. C. R. **115**. p. 1289—1292 (1892).

Ist indess in dieser Formel $x_1 = x_2$, so unterscheidet sie sich von der früheren nur durch Grössen zweiter Ordnung. Ist dagegen x_1 von x_2 verschieden, so kommt man zu den schon von Petzval hervorgehobenen Schwierigkeiten. Endlich liegt in der Optik keine Veranlassung vor, auf Aetherströmungen Rücksicht zu nehmen. Müsste dies aber doch geschehen, so würde, wie schon Mach[1]) hervorgehoben hat, jene einfache kinematische Herleitung sogleich ihre Gültigkeit einbüssen.

Auf die Frage, wie bewegte reflectirende oder brechende oder beugende etc. Medien auf die beobachtete Wellenlänge einwirken, kann die rein phoronomische Ableitung keine Auskunft geben.

Ebenso wollen wir den Einfluss einer Bewegung auf die beobachtete Intensität weiterhin im Zusammenhang besprechen.

b) Mechanische Theorien.

320. Eine zweite Annäherung erhalten wir in den Theorien auf mechanischer Grundlage. Es wird ein elastisches Mittel als Träger der Lichtbewegung vorausgesetzt und nach mechanischen Principien der Einfluss einer Bewegung der Störungsquelle ermittelt. Entwicklungen solcher Art haben Petzval, Ketteler, Eötvös und Voigt gegeben.

Auch hier sind von vorne herein gewisse Voraussetzungen nicht zu vermeiden.

Das Medium wird als ruhend betrachtet und es wird von allen Störungen abgesehen, die dadurch eintreten können, dass der schwingende oder die Schwingung auffangende Körper selbst als Hinderniss wirkt. Ferner wird vorausgesetzt, dass die Translation selbst nichts an der Schwingungsdauer der leuchtenden Theilchen ändere.

Diese Annahmen schliessen ein, dass bei allen in Betracht kommenden Bewegungen das Verhältniss $\frac{a}{v}$ klein genug bleibe, um seine höheren Potenzen vernachlässigen zu können. Indess sind diese Einschränkungen keineswegs so bedeutungsvoll, wie vielfach behauptet wird. Denn zunächst pflegt man in den meisten optischen Theorien ohnedies den Aether als ruhend anzunehmen; dann würde es, wie Rayleigh[2]) hervorhebt, kein specielles Licht auf das Dopplersche Princip werfen, wenn es auch gelänge, die mathematischen Schwierigkeiten z. B. des Problems einer durch die Luft bewegten Glocke zu überwinden; weiterhin haben die Vorstellungen über die Mechanik des Leuchtens noch nicht so feste Gestalt gewonnen, dass man hoffen dürfte, specielle Aufschlüsse über den Einfluss einer Bewegung zu erhalten, und endlich sind die zu berücksichtigenden Bewegungen in der That relativ klein.

---

1) E. Mach, Ueber die Aenderung des Tones und der Farbe durch Bewegung. Wien. Ber. 41, II. p. 543—560 (1860). Pogg. Ann. 112. p. 58—66 (1861).

2) Lord Rayleigh, Die Theorie des Schalles. Uebers. von F. Neesen. Braunschweig 1880 bei Vieweg. Bd. II. p. 185—189.

321. Die erste Ableitung auf mechanischer Grundlage gab Petzval[1]) 1852. Er reproducirte sie späterhin nochmals in etwas veränderter Form Wir wollen uns hier an ihre erste Gestalt halten, die in mancher Hinsicht den Grundgedanken Petzvals deutlicher hervortreten lässt.

Er nimmt zunächst als Strahlungsquelle eine Ebene, die in der Richtung ihrer Normalen ebene Schwingungen aussendet. Bewegt sich diese Ebene gegen das ruhende Mittel parallel sich selbst, so sendet sie in jeder Lage Impulse aus, die Petzval proportional setzt $\sin k\vartheta\, d\vartheta$, wo ϑ die Zeit bedeutet. Durch Summation der durch diese Elementarimpulse hervorgerufenen Verschiebungen in einem gegebenen Punkte ergiebt sich die gesuchte Schwingung. Da ein elastisches homogenes Medium vorausgesetzt wird, ist die Differentialgleichung der durch die ruhende Quelle erzeugten Schwingungen

$$\frac{d^2 u}{dt^2} = v^2 \frac{d^2 u}{dx^2}.$$

Dies liefert für die Verschiebung

$$u = f(x - vt) + f(x + vt);$$

x bedeutet den Abstand eines Punktes von der ruhenden Ebene, f eine willkürliche Function, v die Lichtgeschwindigkeit.

Petzval will nun zeigen, wie man die Dopplersche Theorie von den „Explosionswellen" mathematisch behandeln müsse; er nimmt also mit Rücksicht auf den Character der momentanen Impulse an, dass die Function f nur für die Werthe des Argumentes endliche Beträge erhalte, die nahe gleich Null seien.

Bewegt sich jetzt die Ebene mit der constanten Geschwindigkeit a, so sendet sie zur Zeit ϑ und am Orte ϑa den Impuls

$$f(x - \vartheta a) \sin k\vartheta$$

aus. Die Störung ist also

$$f(x - a\vartheta - v(t - \vartheta)) \sin k\vartheta\, d\vartheta + f(x - a\vartheta + v(t - \vartheta)) \sin k\vartheta\, d\vartheta$$

und wenn sich die Ebene t Secunden bewegt

$$u = \int_0^t f(x - a\vartheta - v(t - \vartheta)) \sin k\vartheta\, d\vartheta + \int_0^t f(x - a\vartheta + v(t - \vartheta))\, d\vartheta.$$

Dies liefert unter Berücksichtigung der Annahme über die Function f

$$u = \frac{c}{v - a} \sin \frac{k}{v - a}(vt - x) + \frac{c}{v + a} \sin \frac{k}{v + a}(vt + x)$$

wo c ein bestimmtes Integral bedeutet, das den Werth

$$\int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon} f(y)\, dy$$

hat, und in dem die Integrationsgrenzen über den Bereich auszudehnen sind, in welchem f(y) von Null verschieden ist.

1) J. Petzval, Ueber die Unzukömmlichkeiten gewisser populärer Anschauungsweisen in der Undulationstheorie und ihre Unfähigkeit, das Princip der Erhaltung der Schwingungsdauer zu ersetzen. Wien. Ber. **8**. II. p. 567—586 (1852). Forts. Wien. Ber. **9**. II. p. 699—737 (1852).

Die Formel für u stellt nun zwei Wellenzüge dar, die sich nach entgegengesetzten Seiten mit veränderter Amplitude, Wellenlänge und Schwingungsdauer ausbreiten und zwar haben die Schwingungsperioden die Werthe

$$\frac{2\pi(v-a)}{kv} \text{ und } \frac{2\pi(v+a)}{kv},$$

was offenbar mit den Dopplerschen Formeln übereinstimmt.

Auch über die Intensität der beobachteten Welle erhalten wir Auskunft, doch lassen wir diese Frage hier noch beiseite.

Ketteler[1]) tadelt die Rechnung Petzvals und meint, sein Resultat sei eine willkürliche Metamorphose jener allgemeinen Integralgleichung, von der Petzval ausgeht; dazu stimme die Excursion des Mediums in dem Punkte, wo sich der Körper gerade befindet, nicht mit der der Quelle selbst überein. Indes wird man sich vielmehr der Anerkennung Machs[2]) anschliessen, zumal Ketteler, wie wir sehen werden, ein ganz ähnliches Rechnungsverfahren einschlägt und schliesslich ausdrücklich das, was er Petzval zum Vorwurf macht, als Endergebniss seiner Theorie ausspricht.

322. Petzval[3]) untersucht nun weiterhin die Fälle, wo entweder $a = v$ oder a grösser als v ist. Das Resultat der sehr umständlichen Rechnung ergiebt im ersten Fall, dass gar keine Erregung stattfindet, im zweiten, dass vor dem bewegten Körper keine Schwingung stattfindet, hinter demselben sich jedoch beide Schwingungen superponiren. Indes sind die beiden Berechnungen aus einleuchtenden Gründen nur von mathematischer Bedeutung.

Endlich führt Petzval[4]) eine der für eine Ebene ausgeführten ganz entsprechende Rechnung für eine schwingende Kugel aus.

Ist $$r = x^2 + y^2 + z^2$$

der Abstand eines Punktes vom Coordinatenanfangspunkt, so wird

$$\frac{d^2u}{dt^2} = v^2\left(\frac{d^2u}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{du}{dr}\right)$$

und

$$u = \frac{1}{r} f(r - vt) + \frac{1}{r} f(r + vt)$$

die Integralgleichung. Die leuchtende Kugel möge den Radius R haben und sich mit der Geschwindigkeit a längs der x Axe fortbewegen. Dann ist die Gleichung der Kugelfläche zur Zeit ϑ

$$R^2 = (x_1 - a\vartheta)^2 + y_1{}^2 + z_1{}^2.$$

Dieselbe Ueberlegung wie früher liefert dann für u die Gleichung

---

1) E. Ketteler, Astronomische Undulationslehre oder die Lehre von der Aberration des Lichtes. Bonn 1873 bei P. Neusser, p 149.

2) E. Mach, Beiträge zur Dopplerschen Theorie der Ton- und Farbänderung durch Bewegung. Prag bei J. Calwe 1874. p. 27. — Zs. Math. Phys. **6**. p. 127 (1861).

3) J. Petzval, Ueber die Unzukömmlichkeiten gewisser populärer Anschauungen in der Undulationstheorie und ihre Unfähigkeit, das Princip von der Erhaltung der Schwingungsdauer zu ersetzen. Wien. Ber. **9**, II. p. 699—737 (1852), p. 722f.

4) Ibid. p. 728—734.

$$u = \int_0^t f\left[\sqrt{(x - a\vartheta)^2 + y^2 + z^2} - v(t - \vartheta)\right] \frac{\sin k\vartheta \, d\vartheta}{\sqrt{(x - a\vartheta)^2 + y^2 + z^2}}$$

$$+ \int_0^t f\left[\sqrt{(x - a\vartheta)^2 + y^2 + z^2} + v(t - \vartheta)\right] \frac{\sin k\vartheta \, d\vartheta}{\sqrt{(x - a\vartheta)^2 + y^2 + z^2}}$$

deren Integration jedoch nicht gelingt und nur für die Punkte ausgeführt wird, die in der Richtung der Bewegung, also in der x-Axe liegen. Man erhält

$$u = \int_0^t f[x - at + \vartheta(v - a)] \frac{\sin k\vartheta \, d\vartheta}{x - a\vartheta} + \int_0^t f[x + at - \vartheta(v + a)] \frac{\sin k\vartheta \, d\vartheta}{x - a\vartheta}$$

und nach Ausführung der Integration

$$u = \frac{A}{v(x - at) - aR} \sin k \frac{R - x + vt}{v - a} + \frac{A}{v(x - at) + aR} \sin k \frac{R - x - vt}{v + a},$$

wo A wieder unter denselben Bedingungen wie früher das bestimmte Integral

$$\int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon} f(R + y)\, dy$$

bedeutet.

Wir erhalten also wieder zwei Wellen mit den Schwingungsdauern

$$\frac{2\pi(v - a)}{kv} \quad \text{und} \quad \frac{2\pi(v + a)}{kv}$$

entsprechend der Dopplerschen Theorie.

Man findet auch für diesen Fall bei Petzval Betrachtungen über die Grenzfälle, wo a grösser oder gleich v ist.

323. Ketteler stellt eine ganz ähnliche Rechnung an, wie Petzval, zunächst für ebene Wellen.[1] Er leitet an der Machschen Wellenmaschine für die in einem elastischen Medium fortgepflanzten Stösse oder continuirlichen Bewegungen die bekannte Gleichung

$$\frac{d^2u}{dt^2} = v^2 \frac{d^2u}{dx^2}$$

ab, der er als Integrale die Gleichungen

$$u = f\left(t - \frac{x}{v}\right)$$

für die Excursion und

$$w = \varphi\left(t - \frac{x}{v}\right)$$

für die Geschwindigkeit der Schwingungsbewegung zuordnet.

Um nun von der Ruhe zur Bewegung überzugehen, denkt sich Ketteler die Wirkung der Quelle in eine Reihe spontaner Stösse aufgelöst, die während der Bewegung von wechselnden Orten abgeschickt werden, und durch deren

1) E. Ketteler, Ueber den Einfluss der astronomischen Bewegungen auf die optischen Erscheinungen. Pogg. Ann. **144**. p. 109—127 (1871). — Astronomische Undulationstheorie oder die Lehre von der Aberration des Lichtes. Bonn 1873 bei P. Neusser, p. 6—17.

Aneinanderfügung längs der Bewegungsrichtung die stattfindende Schwingung erhalten wird.

Die folgende Tabelle giebt das Resultat: die Zeit ist in n Theile getheilt, so dass $n\,dt = t$; u_p bedeutet den Ausschlag der Quelle zur Zeit $p\,dt$; x_p den Ort der Excursion u_p, die im Mittel fortgepflanzt wird; links steht die zugehörige Zeit.

t	$u_0 = f(0)$	$u_1 = f(dt)$	. . .	$u_p = f(p\,dt)$
0	$x_0 = 0$	. . .	. . .	.
dt	$= v\,dt$	$x_1 = a\,dt$	. . .	.
2dt	$= 2v\,dt$	$= (a + v)\,dt$	. . .	.
.	. . .	. . .	. . .	.
pdt	$= pv\,dt$	$= (a + pv)\,dt$	. . .	$x_p = (pa + \overline{n - p}\,v)\,dt$

Ersetzt man dt durch $\frac{t}{n}$, so kommt

$$u = f\left(\frac{p}{n}t\right)$$

$$x = vt\left(1 - \frac{p}{n}\frac{v - a}{v}\right);$$

durch Elimination von $\frac{p}{n}$ erhält man endlich

$$u = f\left(\frac{t - \frac{x}{v}}{1 - \frac{a}{v}}\right) = f\left(\frac{vt - x}{v - a}\right)$$

als Gleichung der erzeugten Welle. Wird diese als Sinusschwingung gewählt, so folgt weiter

$$y = A \sin \frac{2\pi}{T}\frac{vt - x}{v - a}.$$

Es ergiebt sich also, wie auch schon unmittelbar aus der ersten Gleichung zu ersehen war, eine im Verhältniss $\frac{v - a}{v}$ veränderte Schwingungsdauer.

Vergleicht man die Ableitung von Ketteler mit der von Petzval, so wird man letzterer unbedingt den Vorzug geben, schon ihrer grösseren Vollständigkeit und Eleganz wegen. Im Princip sind beide Verfahren dieselben, nur dass Petzval die Berechnung für einen bestimmten Punkt ausführt, Ketteler dagegen für eine bestimmte Zeit.

Die Betrachtung Kettelers gilt zunächst nur für ebene Wellen; des weiteren wird die Rechnung jedoch auch auf Kugelwellen ausgedehnt. Da sie sich indes nur mit der Intensität derselben beschäftigt, lassen wir sie hier beiseite.

324. Einen wesentlichen Fortschritt bietet die Theorie Kettelers[1])

1) E. Ketteler, Ueber den Einfluss der astronomischen Bewegungen auf die optischen Erscheinungen. Pogg. Ann. **144**. p. 550—563 (1871). — Astronomische Undulationstheorie. p. 79—93.

hinsichtlich des Einflusses der Bewegung eines Mittels und seiner Scheidewände auf die Länge der durchgehenden Wellen. Die Ueberlegung stützt sich darauf, dass man sich auch hier mit der Vorstellung einzelner getrennter Wellenstösse begnügen dürfe, und andererseits, dass das Dopplersche Princip nicht nur auf die primären Lichtquellen, sondern auch auf die secundären, ja auf die Wellenelemente im Sinne des Huygensschen Principes anwendbar sein müsse.

Die Rechnung wird von Fall zu Fall und zwar in der Weise ausgeführt, dass zwei auf einander folgende Wellenphasen von Fläche zu Fläche der bewegten optischen Apparate verfolgt werden. Die behandelten Beispiele sind:

1. Die Scheidewand eines brechenden Mittels bewegt sich parallel sich selbst; die Strahlen treten senkrecht zur Begrenzungsebene ein. Die Wellenlänge in einem ruhenden Punkte des brechenden Mediums wird berechnet. Es ergiebt sich

$$\lambda_1 = \lambda\left(1 + \frac{a}{v}\,\frac{n-1}{n}\right),$$

wo λ die Wellenlänge im ruhenden Medium, a die Translation des letzteren, n seinen Brechungsexponent bedeutet.

2. Ein Prisma bewegt sich in der Richtung der Lichtstrahlen, so dass seine Vorderfläche von den letzteren senkrecht getroffen wird. Nennt man den Winkel des Lichtes gegen die Normale der zweiten Prismenebene b, den Winkel des austretenden Strahles gegen dieselbe Gerade e, so wird

$$\lambda_1 = \lambda\left(1 + \frac{a}{v}\left(1 - \cos\overline{e - b}\right)\right).$$

3. Ein Spiegel bewegt sich so, dass seine Bewegungsrichtung mit dem Lothe den Winkel ψ bildet. Heisst der Einfallswinkel e, so wird

$$\lambda_1 = \lambda\left(1 + \frac{2a}{v}\cos e \cos\psi\right).$$

4. Ein Gitter bewegt sich unter dem Winkel ψ gegen sein Loth. Heisst der Einfallswinkel e, der Beugungswinkel b, so wird

$$\lambda_1 = \lambda\left(1 + \frac{a}{v}\left(\cos\overline{\psi - e} - \cos\overline{\psi - b}\right)\right).$$

In allen diesen Fällen ergiebt sich die Aenderung der Wellenlänge für einen im Raume ruhenden Beobachter, indem jedesmal entweder der Abstand zweier aufeinander folgender Phasen berechnet, oder das Dopplersche Princip an jeder Grenzschicht angewendet wird.

Da man die Resultate nach Umformung des Dopplerschen Principes wesentlich einfacher durch Verwendung des Fermatschen Principes ableiten kann, werden wir später darauf zurückkommen.

325. Gleichzeitig mit Ketteler hat Eötvös[1]) eine Theorie aufgestellt, die den Einfluss der Bewegung auf Wellenlänge und Intensität darstellen soll.

1) R. Eötvös, Ueber die Intensität der wahrgenommenen Schwingungen bei Bewegung der Schwingungsquelle und des Beobachters. Pogg. Ann. 152. p. 513—535 (1874).

Seine Ueberlegungen unterscheiden sich dadurch von den bisher erwähnten, dass nicht die Gleichung für die Verschiebung der Schwingung, sondern für ihre Geschwindigkeit zu Grunde gelegt wird. Es möge die Lichtquelle nach der Gleichung

$$w = A f(t)$$

periodische Schwingungen ausführen, deren Maximalgeschwindigkeit oder Geschwindigkeitsamplitude A heisse. Eötvös zerlegt nun, genau wie Ketteler und Petzval, die Wirkung der bewegten Lichtquelle in Stösse, von denen er annimmt, dass sie sich unabhängig von der Translation in Kugelflächen fortpflanzen. Dann fasst er einen bestimmten Punkt des Mediums ins Auge und unterscheidet die momentane Entfernung desselben (zur Zeit t) in Bezug auf die Quelle von der activen. Unter der letzteren versteht er die Entfernung, in der sich der Punkt P und die Quelle befanden, zur Zeit, als der im Augenblicke t in P eintreffende Wellenstoss von der Quelle Q abgesandt wurde. Der Stoss, der also zur Zeit t in P anlangt, ist zur Zeit $t - \frac{d}{v}$ von Q ausgeführt worden, wenn wir unter d die active, unter x die wirkliche Entfernung von P und Q verstehen. So führt P Schwingungen aus nach der Gleichung

$$w = A_1 f\left(t - \frac{d}{v}\right),$$

die offenbar der für die ruhende Quelle geltenden

$$w = A_2 f\left(t - \frac{x}{v}\right)$$

genau entspricht, nur dass an die Stelle der wirklichen, momentanen Entfernung die active getreten ist. Die Geschwindigkeitsamplitude ist mit einem anderen Buchstaben bezeichnet, um die Möglichkeit eines Einflusses der Bewegung auf die Intensität zu berücksichtigen.

Mit diesem einen Schritte ist man schon am Ziel; denn man hat

$$d = x + \frac{d}{v} a,$$

wo a die Geschwindigkeit des strahlenden Körpers nach P hin bedeutet; ferner, wenn x_0 der Abstand von P und Q zur Zeit 0

$$x = x_0 - at,$$

also
$$d = \frac{v}{v - a}(x_0 - at),$$

und daher
$$w = A_1 f\left(\frac{v}{v-a} t - \frac{x_0}{v-a}\right).$$

War also f nach der Periode T periodisch, so erhält jetzt w gleiche Werthe in Zeitintervallen

$$T_1 = \frac{v - a}{v} T,$$

entsprechend den Formeln Dopplers.

326. Auf ganz entsprechende Weise lässt sich auch der Einfluss der Bewegung des Beobachters einführen. Es wird nämlich

$$x = x_0 - at - bt,$$

daher

$$d = \frac{v}{v-a}(x_0 - at - bt)$$

und somit

$$w = A_1 f\left(\frac{v+b}{v-a}t - \frac{x_0}{b-a}\right);$$

daher endlich

$$T_1 = \frac{v-a}{v+b} T.$$

Der Gedankengang Eötvös ist somit der gleiche, wie bei Ketteler, nur dass die Berechnung auf einen festen Punkt bezogen wird, anstatt auf eine bestimmte Zeit. Hier wie dort ist der Beweis eigentlich elementar zu nennen; er nimmt stillschweigend an, dass den Differentialgleichungen der Wellenbewegung auch noch dann genügt wird, wenn man jene Substitution für x resp. t in ihren Integralen vornimmt.

327. Dem gegenüber stellt die Theorie Voigts[1]) gerade dieses Moment an die Spitze, indem sie von der Untersuchung der Integrale der Differentialgleichungen der Oscillationen eines elastischen incompressiblen Mediums

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \omega^2 \Delta u$$

$$\frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = \omega^2 \Delta v$$

$$\frac{\partial^2 w}{\partial t^2} = \omega^2 \Delta w$$

für den Fall ausgeht, wo in denselben die der Bewegung entsprechenden Zeit- und Coordinatentransformationen vorgenommen werden.

Es bedeutet ω die Fortpflanzungsgeschwindigkeit ebener Wellen mit constanter Amplitude und zugleich gilt die Incompressibilitätsbedingung

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0.$$

Wenn nun $u = U$, $v = V$, $w = W$ Lösungen jener Gleichungen sind, so müssen dieselben für die leuchtende Oberfläche $f(x_1, y_1, z_1) = 0$ selbst deren Strahlung ergeben, d. h. an derselben gewisse gegebene Werthe U_1, V_1, W_1 annehmen, die selbst Functionen der Zeit sind, und das Gesetz darstellen, nach welchem die Oberfläche leuchtet, während U, V, W die gesammte durch die Oberfläche erregte Strahlung beschreiben.

Um nun den Einfluss der Bewegung einzuführen, nimmt Voigt mit x, y, z und t eine allgemeine Transformation vor, indem er in U, V, W vertauscht

$$\begin{aligned} x \text{ mit } \xi &= x m_1 + y n_1 + z p_1 - \alpha t \\ y \text{ mit } \eta &= x m_2 + y n_2 + z p_2 - \beta t \\ z \text{ mit } \zeta &= x m_3 + y n_3 + z p_3 - \gamma t \\ t \text{ mit } \tau &= t - (ax + by + cz) \end{aligned}$$

1) W. Voigt, Ueber das Dopplersche Princip. Gött. Nachr. 1887. p. 41—51.

Hierdurch gehen U, V, W über in (U), (V), (W), die indes **nicht aufhören, die obigen Differentialgleichungen zu erfüllen,** sofern gewissen Beziehungen genügt wird, die man erhält, wenn man (U), (V), (W) thatsächlich in jene Gleichungen einsetzt.

So findet Voigt, indem er zugleich ein specielleres Coordinatensystem wählt, so nämlich, dass die Geschwindigkeitscomponenten β und γ gleich Null werden:

$$\xi_1 = x_1 \mu_1 + y_1 \nu_1 + z_1 \pi_1 - k t = a_1 - k t$$
$$\eta_1 = (x_1 \mu_2 + y_1 \nu_2 + z_1 \pi_2) q = b_1 q$$
$$\zeta_1 = (x_1 \mu_3 + y_1 \nu_3 + z_1 \pi_3) q = c_1 q$$
$$\tau = t - \frac{k}{\omega^2}(\mu_1 x + \nu_1 y + \pi_1 z) = t - \frac{k a_1}{\omega^2}.$$

μ, ν, π bedeuten hier die Richtungscosinus dreier auf einander senkrechter Richtungen; $x_1\ y_1\ z_1$ gelten in einem Coordinatensystem, dessen x_1-Axe in die Richtung fällt, deren Richtungscosinus mit α, β, γ proportional sind; k ist eine gleichförmige Geschwindigkeit in der durch die Richtungscosinus $\mu_1\ \nu_1\ \pi_1$ gegebenen Richtung; $q = \sqrt{1 - \frac{k^2}{\omega^2}}$; nennen wir endlich die durch die Grössen $\mu\ \nu\ \pi$ bezeichneten Richtungen $\delta_1\ \delta_2\ \delta_3$, so bedeuten die $a_1\ b_1\ c_1$ genannten Aggregate die Coordinaten der Stelle $x_1\ y_1\ z_1$ in Bezug auf das Coordinatensystem $\delta_1\ \delta_2\ \delta_3$.

Jedes System $\mu\ \nu\ \pi$ giebt eine Lösung (U), (V), (W) aus einer gegebenen U, V, W, und ebenso verwandelt sich an der leuchtenden Oberfläche $U_1\ V_1\ W_1$ in (U_1), (V_1), (W_1). Die Oberfläche selbst wird

$$(f) = (f(\xi_1, \eta_1, \zeta_1)) = 0$$

und die obigen Transformationsgleichungen stellen den Fall dar, wo sie sich mit der gleichförmigen Geschwindigkeit k parallel der Richtung δ_1 bewegt.

Somit beschreiben (U), (V), (W) die Strahlung der bewegten Oberfläche, wobei indes noch zwei Bedingungen zu erfüllen sind. Nämlich es muss sein erstlich

$$\frac{\partial (U)}{\partial x} + \frac{\partial (V)}{\partial y} + \frac{\partial (W)}{\partial z} = 0$$

und zweitens muss die bewegte Oberfläche (f) = 0 der Form nach mit f = 0 identisch bleiben. Das ist aber nur möglich, wenn $q = \sqrt{1 - \frac{k^2}{\omega^2}}$ gleich 1 wird, d. h. wenn man die zweite Potenz des Verhältnisses der Körpergeschwindigkeit zur Lichtgeschwindigkeit vernachlässigen kann.

328. Voigt verfolgt nun weiter eine Reihe specieller Fälle.

Zunächst ist es zweckmässig, das Coordinatensystem zu specialisiren. Wir nehmen deshalb an, dass die Richtungen $\delta_1\ \delta_2\ \delta_3$ mit den Axen der $x_1\ y_1\ z_1$ zusammenfallen. Dann wird

$$\mu_1 = \nu_2 = \pi_3 = 1$$
$$\mu_2 = \mu_3 = \nu_1 = \nu_3 = \pi_1 = \pi_2 = 0$$

und

$$(1)\qquad \begin{aligned} \xi_1 &= x_1 - k t \\ \eta_1 &= y_1 q \\ \zeta_1 &= z_1 q \\ \tau &= t - \frac{k x_1}{\omega^2} \end{aligned}$$

Die Incompressibilitätsbedingung giebt in diesem Falle

$$(1-q)\frac{\partial (U)}{\partial \xi} = \frac{k}{\omega^2}\frac{\partial (U)}{\partial \tau}$$

oder auch

$$(1-q)\frac{\partial U}{\partial x} = \frac{k}{\omega^2}\frac{\partial U}{\partial t},$$

was bedeuten würde, dass die Argumente x und t nur in der Verbindung $(1-q)\,t + \frac{k x}{\omega^2}$ in U eingehen dürfen.

329. Diese Gleichungen, die den Einfluss der Bewegung darstellen, lassen sich noch auf das allgemeine Coordinatensystem x, y, z zurückführen und stimmen dann der Form nach mit den Transformationsgleichungen überein, von denen wir ausgegangen sind, während jedoch die Coefficienten völlig bestimmt sind.

Vernachlässigt man nunmehr die bisher immer noch berücksichtigten Glieder zweiter Ordnung, so wird $q = \sqrt{1 - \frac{k^2}{\omega^2}} = 1$ und demgemäss

$$\begin{aligned} \xi_1 &= x_1 - k t \\ \eta_1 &= y_1 \\ \zeta_1 &= z_1 \\ \tau &= t - \frac{k}{\omega^2} \end{aligned}$$

und dazu

$$\frac{k}{\omega^2}\frac{\partial U}{\partial t} = 0.$$

Diese letzte Gleichung ist offenbar nur insoweit zu erfüllen nöthig, dass das mit $\frac{k}{\omega}$ multiplicirte Glied von erster Ordnung wird.

Bewegt sich der Beobachter, so genügt es in der Voigtschen Theorie, die Erscheinungen nur durch passende Transformation der x_1 y_1 z_1 auf ein mit dem Beobachter bewegtes Coordinatensystem zu beziehen.

330. Wir wenden uns nunmehr zu Beispielen. Zunächst sei die leuchtende Fläche einer Ebene parallel der Y Z Ebene und ihr Schwingungsgesetz

$$W_1 = A \sin \frac{2\pi t}{T}.$$

dann ist für den Ruhezustand

$$W = A \sin \frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{x}{\omega}\right).$$

Nach dem Vorstehenden dürfen wir nun die Substitutionen (1) anwenden und erhalten

$$(W) = A \sin \frac{2\pi}{T}\left(1 + \frac{k}{\omega}\right)\left(t - \frac{x}{\omega}\right)$$

und an der Ebene selbst, d. h. für $x = kt$

$$(W_1) = A \sin \frac{2\pi t}{T}\left(1 - \frac{k^2}{\omega^2}\right) = A \sin \frac{2\pi t}{T_1},$$

wo sich die neue Schwingungsdauer der Ebene nur um eine Grösse zweiter Ordnung von der alten unterscheidet.

Dagegen wird für (W) die Periode offenbar nach dem Dopplerschen Princip geändert.

Das gleiche ergiebt sich, wenn man noch die Bewegung des Beobachters hinzunimmt, d. h.

$$x = x' + k't$$

setzt.

331. Voigt macht darauf aufmerksam, dass dieses Resultat wesentlich eine Wellenebene mit durchweg constanter Schwingungsamplitude voraussetze. Nimmt man z. B.

$$W_1 = A e^{(\mu y + \nu z)\frac{2\pi}{T\omega}} \sin \frac{2\pi t}{T}$$

als Schwingungsgesetz, wie es ähnlich auftritt, wenn eine Welle mit ursprünglich constanter Amplitude durch ein absorbirendes Prisma gegangen ist, so erhält man auf demselben Wege wie früher

$$(W) = A e^{\left(\frac{\mu}{q} y + \frac{\nu}{q} z\right)\frac{2\pi}{\omega T_1}} \sin \frac{2\pi}{T_1}\left(t \frac{1 + \frac{k\sigma}{\omega}}{1 - \frac{k^2}{\omega^2}} - x \frac{\frac{\sigma}{\omega} - \frac{k}{\omega^2}}{1 - \frac{k^2}{\omega^2}}\right),$$

wo

$$\sigma = \sqrt{1 + \mu^2 + \nu^2}.$$

Würde man hier auch wieder $q = 1$ setzen und sich auf die Glieder erster Ordnung beschränken, so würde dennoch das Resultat nicht der einfachen Dopplerschen Theorie folgen.

332. Endlich hat Voigt auch noch den Fall behandelt, wo die leuchtende Oberfläche eine sehr kleine Kugel ist, die nach dem Gesetze

$$\psi_1 = A \sin \frac{2\pi t}{T}$$

um die x-Axe oscillirt.

Ist R der Radius der Kugel,

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

der Abstand eines Punktes vom Kugelmittelpunkt, so wird, bei ruhender Quelle die fortgepflanzte Drehung, wenn $\frac{2\pi(r - R)}{T\omega} = c\,0\,tg \frac{2\pi\eta}{T}$,

$$\psi = \frac{R^3 A}{r^3}\sqrt{1 + \left(\frac{2\pi(r - R)}{T\omega}\right)^2} \cos \frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{rR}{\omega} - \eta\right)$$

und die Verrückungen

$$U = 0,\ V = -\psi z,\ W = yz.$$

Bezeichnet man die periodischen Theile von V und W mit C und setzt

$$U = 0,\ V = MC,\ W = NC,$$

so kommt, nach derselben Substitution, wie früher

$$(C) = \cos\frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{kx}{\omega^2} - \frac{1}{\omega}\left(\sqrt{(x-kt)^2+y^2+z^2} - R\right) - (\eta)\right),$$

wo

$$\cotg\frac{2\pi(\eta)}{T} = \frac{2\pi}{T\omega}\sqrt{(x-kt)^2+y^2+z^2} - R).$$

An der Oberfläche der leuchtenden Kugel, d. h. für $(x-kt)^2+y^2+z^2=R^2$ giebt dies, unter Vernachlässigung der Glieder höherer Ordnung,

$$(C_1) = \sin\frac{2\pi t}{T}.$$

Die Schwingung der Kugel selbst ist nicht beeinflusst.

(M) und (N) haben dieselben Werthe, als ob die Kugel in dem zur Zeit t erreichten Orte in der Gleichgewichtslage oscillirte.

Nimmt man an, dass x und y sehr klein seien, so ergiebt sich wieder eine Veränderung der Schwingungsdauer entsprechend den Dopplerschen Formeln.

Werden einmal die für ein elastisches Medium geltenden Differentialgleichungen zu Grunde gelegt, so lässt die Theorie Voigts an Allgemeinheit und Strenge nichts zu wünschen übrig. Es wird zum ersten Male die Frage gestellt und beantwortet, ob die für ein ruhendes System legitime Wellenbewegung sich ohne Weiteres durch Transformation der Variablen auf das bewegliche System übertragen lasse, und die gefundenen Substitutionen sind genau dieselben, die wir bei Lorentz als diejenigen wiederfinden werden, die den electrischen Grundgleichungen Genüge thun.

Was die Resultate anlangt, so stimmen die sich aus der Voigtschen Theorie ergebenden mit den früher erhaltenen überein. Allein diese letzteren sind nur für einige specielle Fälle abgeleitet, während auf der anderen Seite die allgemeine Untersuchung Voigts auch solche Beispiele aufzuweisen hat, in denen das Dopplersche Princip in seiner einfachen Gestalt auch nicht einmal in erster Annäherung gilt.

c) *Electrische Theorien.*

333. In neuerer Zeit haben auch die electrischen Theorien das Dopplersche Princip in ihren Bereich gezogen. Es tritt hier auf in unmittelbarem Zusammenhange mit den Erscheinungen der Aberration und der Mitführung electrischer Wellen durch bewegte Körper, die durch die bekannten Aberrationsgesetze und den Fresnelschen Fortführungscoefficienten beschrieben werden, und bildet als Annäherungsgesetz ein Postulat für jede Theorie der optischen und electrischen Erscheinungen für bewegte Körper.

In der That lässt sich nun aus den Grundgleichungen der neueren Theorien immer die Folgerung ziehen, dass die Periode einer von einem bewegten Körper ausgesandten ebenen Welle von einem ruhenden oder be-

wegten Beobachter mit einer veränderten Schwingungsdauer wahrgenommen wird, die in erster Annäherung den Dopplerschen Formeln entspricht.

Wir wollen als Beispiel die Ableitung verfolgen, die Lorentz[1]) in seiner Theorie von 1895 gegeben hat. Derselbe nimmt bekanntlich an, der Aether ruhe, und betrachtet die electrischen und optischen Erscheinungen als gebunden an electrisch geladene Theilchen, Ionen oder Electronen, deren Schwingungen die Ursache des Leuchtens sind. Weiterhin wird vorausgesetzt, dass die Translation nichts an der wirklichen Schwingungsdauer der leuchtenden Theilchen ändere.

Die Erklärung der Aberration u. s. w. und die Begründung des Dopplerschen Principes ergiebt sich dann sehr einfach und elegant aus dem Satze: „Wenn in einem System ohne Translation eine Lichtbewegung möglich ist, bei der die Verschiebungen der Ionen gewisse Functionen der Coordinaten und der Zeit t sind, so kann in dem sich verschiebenden System ein Zustand entstehen, bei dem die Verschiebungen eben dieselben Functionen der (mit dem Körper an der Translation theilnehmenden) Coordinaten und der Ortszeit t_1 sind".

Unter der Ortszeit versteht Lorentz die für jeden Punkt des bewegten Körpers besonders zu berechnende Zeit

$$t_1 = t - \frac{r p_r}{V^2},$$

wenn r den Abstand des betreffenden Punktes von einem festen Punkte im bewegten System und p_r die Componente der Translation in der Richtung von r bedeutet.

Es ist nun characteristisch für die Lorentzsche Theorie, dass die Bedingungen, unter denen obiger Satz gültig ist, gerade von den für die electrischen Kräfte zu Grunde gelegten Gleichungen erfüllt werden.[2])

So ergiebt sich, dass es ohne Weiteres erlaubt ist, von den für das ruhende System gültigen Schwingungsgleichungen zu denjenigen für das bewegte System überzugehen, indem man die festen Coordinaten durch die beweglichen und die absolute Zeit durch die Ortszeit ersetzt. Führt man aber die Umformung aus, so zeigt sich eine nach dem Dopplerschen Princip veränderte Schwingungsdauer.

334. Nennen wir die absolute Zeit t, die Ortszeit t_1, die Variablen des ruhenden Coordinatensystems x, y, z, des beweglichen x′, y′, z′, die Componenten

1) H. A. Lorentz, Versuch einer Theorie der electrischen und optischen Erscheinungen in bewegten Körpern. Leiden 1895. E. J. Brill. 115 p. — W. Wien und H. A. Lorentz, Die Fragen, welche die translatorische Bewegung des Lichtäthers betreffen. Verh. Ges. Deutsch. Naturf. Leipzig 1899, II. p. 49—65. — H. A. Lorentz, La theorie électromagnétique de Maxwell et son application aux corps mouvants. Arch. Néerl. **25.** (1892). Sep. Leiden, 1892 bei E. J. Brill. — Man vergl. auch die Arbeiten im Jubelband für Lorentz. Arch. Néerl. (2) **5.** (1900). Sep. 1900, La Haye bei Martinus Nijhoff, sowie: E. Cohn, Ueber die Gleichungen des electromagnetischen Feldes für bewegte Körper. Gött. Nachr. 1901, p. 1—26. — P. Drude, Lehrbuch der Optik. Leipzig 1900, bei S. Hirzel, p. 419—435.

2) H. A. Lorentz, Die Fragen, welche die translatorische Bewegung des Lichtäthers betreffen. Verh. Ges. Deutsch. Naturf. Leipzig 1899, II. p. 62.

der Translation p nach den drei Axen p_x, p_y, p_z, endlich die Richtungscosinus der Verbindungslinie r eines festen mit dem beweglichen Punkte b_x, b_y, b_z, so nehmen in einem entfernten Punkte, sowohl die electrische, wie die magnetische Componente die Form

$$A \cos \frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{x b_x + y b_y + z b_z}{V} + C\right)$$

an, so lange das leuchtende Ion sich nicht bewegt.

Nach dem obigen Satze erhält man aber für das bewegte System

$$A \cos \frac{2\pi}{T}\left(t' - \frac{x' b_x + y' b_y + z' b_z}{V} + C\right),$$

oder, da

$$t' = t - \frac{r p_r}{V^2} = t - \frac{x' p_x + y' p_y + z' p_z}{V^2}$$

$$A \cos \frac{2\pi}{T}\left\{t - \left(\frac{b_x}{V} + \frac{p_x}{V^2}\right) x' - \left(\frac{b_y}{V} + \frac{p_y}{V^2}\right) y' - \left(\frac{b_z}{V} + \frac{p_z}{V^2}\right) z' + C\right\}.$$

Wollen wir nun die Wirkung in einem ruhenden Punkte finden, so müssen wir wieder zu x, y, z übergehen, d. h. setzen

$$x' = x - p_x t, \; y' = y - p_y t, \; z' = z - p_z t.$$

Das liefert

$$A \cos \frac{2\pi}{T}\left\{t + \frac{p_r}{V} t - \left(\frac{b_x}{V} + \frac{p_x}{V^2}\right) x - \left(\frac{b_y}{V} + \frac{p_y}{V^2}\right) y - \left(\frac{b_z}{V} + \frac{p_z}{V^2}\right) z + C\right\},$$

wo $p_r = p_x b_x + p_y b_y + p_z b_z$ die Componente der Translation in der Richtung r bedeutet.

Während also im beweglichen Coordinatensystem die Periode T unverändert bleibt, bemerkt ein ruhender Beobachter die Schwingungsdauer

$$T_1 = \frac{T}{1 + \frac{p_r}{V}} = T\left(1 - \frac{p_r}{V}\right)$$

entsprechend dem Dopplerschen Princip.

335. Auf dieselbe Weise lässt sich auch die Wirkung der Bewegung finden, im Falle der Beobachter sich bewegt.

In dem ruhenden System gilt alsdann die Function

$$A \cos \frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{x b_x + y b_y + z b_z}{V} + C\right);$$

führt man nun ein Coordinatensystem ein, das an der Bewegung des Beobachters theilnimmt, so hat man

$$x = x'' + p_x t, \; y = y'' + p_y t, \; z = z'' + p_z t$$

und erhält

$$A \cos \frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{p_r}{V} t - \frac{b_x x'' + b_y y'' + b_z z''}{V} + C\right).$$

Die neue Schwingungsdauer hat also den Werth $\frac{T}{1 + \frac{p_r}{V}}$, d. h.

$$T_1 = T\left(1 - \frac{p_r}{V}\right)$$

wieder im Einklang mit der Formel Dopplers.

Wie wir sehen, passt sich das Dopplersche Princip ohne Schwierigkeit in den Rahmen der electrischen Theorie ein. Wir können uns daher mit diesem einen Beispiel begnügen und wollen nur noch die nahezu vollständige Analogie zwischen der Theorie Voigts und der für unseren Fall von Lorentz angewandten hervorheben. Der Unterschied liegt allein in den zu Grunde gelegten Gleichungen. Während die electrischen ohne Schwierigkeit gemäss dem Lorentzschen Satze den Uebergang zur Bewegung gestatten, ist dies bei den elastischen nicht in gleichem Maasse der Fall, auch scheint es, als ob die auf elastischem Gebiete noch bestehenden Ausnahmen auf electrischem wegfallen.

II. Intensitätsänderung.

336. Während alle Theorien in den Resultaten bezüglich der Aenderung der Wellenlänge durch Bewegung insofern übereinstimmen, als sie dieselben Formeln als Annäherung erster Ordnnng ergeben, finden in Rücksicht auf die Beeinflussung der Intensität, insofern dieselbe überhaupt genauer untersucht wird, die grössten Divergenzen statt.

Wie wir sahen, ist Voigt der einzige, der den Fall untersucht hat, wo eine leuchtende Ebene Wellen von nicht durchweg constanter Amplitude aussendet; es zeigte sich, dass dann das Dopplersche Princip aufhörte, im Bereich der Elasticitätstheorie zu gelten. Es möge darum von vorne herein vorausgesetzt werden, dass die strahlenden Körper in der Ruhelage nur ebene oder kugelförmige Wellen von durchweg constanter Amplitude aussenden, und dass die Amplitude der Strahlungsquelle selbst von der Bewegung unabhängig ist.

Wir wollen ferner die Fälle unterscheiden, wo man die Intensitäten vergleicht, die zu gleichen Wellenlängen in den Spectren des bewegten und des ruhenden Körpers gehören, und wo der Vergleich zwischen zwei correspondirenden Stellen vorgenommen wird, entsprechend der Wellenlängenänderung.

Dass eine Aenderung im erstgenannten Sinne stattfindet, liegt auf der Hand, da man die Linienverschiebung durch Bewegung auffassen kann, als eine Verschiebung der Intensitätscurve nach dem rothen oder blauen Ende des Spectrums. Demgemäss wird man auch in einem continuirlichen Spectrum eine Verschiebung des Maximums nach der einen oder anderen Seite erhalten.

Indes ist diese Verschiebung schon völlig durch die Wellenlängenänderung bedingt, sobald man erst die Aenderungen im zweitgenannten Sinne ermittelt hat.

Denn nennen wir die Intensitätscurve

$$J = f(\lambda, y),$$

wo $y = \frac{a}{v}$ gesetzt ist und sowohl $f(\lambda, y)$ wie ihre partiellen Derivirten nach λ für $y = o$ übergehen müssen in $f(\lambda)$ resp. $f'(\lambda)$, so können wir setzen

$$f(\lambda, y) = f(\lambda, o) + \left(\frac{df}{dy}\right)_{y=o} y + \text{u.s.w.},$$

wobei die höheren Glieder vernachlässigt werden. Nun ist aber

$$\frac{df}{dy} = \frac{\partial f}{\partial \lambda}\frac{d\lambda}{dy} + \frac{\partial f}{\partial y}$$

und da nach Doppler z. B. für ruhenden Beobachter

$$\lambda_1 = \lambda\left(1 \mp \frac{a}{v}\right) = \lambda(1 \mp y),$$

$$\frac{df}{dy} = \mp\frac{\partial f}{\partial \lambda}\lambda + \frac{\partial f}{\partial y},$$

also

$$f(\lambda, y) = f(\lambda, o) \mp \lambda y\left(\frac{\partial f}{\partial \lambda}\right)_{y=o} + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{y=o} y,$$

das heisst

$$f(\lambda, y) = f(\lambda) \mp \lambda y f'(\lambda) + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{y=o} y.$$

Die beiden ersten Glieder sind bekannt, man braucht also nur das letzte zu ermitteln.

Vergleicht man nun aber die Intensitäten im Spectrum des ruhenden und bewegten Körpers, indem man correspondirende Wellenlängen zusammenstellt, so kommt im Allgemeinen nicht nur eine Aenderung der Amplitude, sondern auch der Wellenlänge in Betracht.

a) Elementare Ableitungen.

337. Es möge sich zuerst um ebene Wellen handeln. Die Intensität wird dann für grössere Zeitwerthe proportional dem Quadrat der Amplitude und der Schwingungszahl[1]), wir können also setzen

$$J t = c A^2 n^2 t v$$

oder unter der Voraussetzung, dass t gross ist gegen die Schwingungsdauer

$$J = c A^2 n^2 v.$$

Bewegt sich die Lichtquelle, so erhalten wir

$$J_1 = c A_1^2 n_1^2 v,$$

oder nach Doppler,

$$J_1 = c A_1^2 \left(\frac{v \pm a}{v}\right)^2 n^2 v.$$

Macht man nun, da es sich um ebene Wellen handelt, die Hypothese, dass die Amplitude constant und von der Bewegung unabhängig sei, so hat man

$$A_1 = A$$

und

$$J_1 = J\left(1 \pm \frac{a}{v}\right)^2 = J\left(1 \pm \frac{2a}{v}\right).$$

Es ist nicht ohne Interesse, den Gegenstand auch von einer anderen Seite her zu betrachten. Es möge der strahlende Körper in der Zeiteinheit und auf den Querschnitt 1 die Energiemenge J abgeben[2]), falls er ruht, J' wenn er sich bewegt. Im ersten Falle erfüllt alsdann die Menge J ein Rohr

1) Lord Rayleigh, Die Theorie des Schalles. Uebersetzt von F. Neesen. Braunschweig 1880 bei Vieweg, Bd. II. p. 20—21.

2) Die Energiemenge in der Volumeinheit des Mittels ist demnach $\frac{J}{v}$.

von der Länge v, im zweiten von der Länge $v \mp a$. Der Beobachter empfängt also vom ruhenden Körper die Menge J, vom bewegten die Menge

$$J' \frac{v}{v \mp a} = J' \left(1 \pm \frac{a}{v}\right).$$

Dieser Ausdruck würde nur dann mit dem soeben gefundenen zusammenfallen, wenn

$$J' = J \left(1 \pm \frac{a}{v}\right),$$

d. h. wenn der Körper nach der Seite, wo er sich hin bewegt, eine im Verhältniss $\left(1 + \frac{a}{v}\right)$ vermehrte Energie abgeben würde und umgekehrt.

Die Summe der nach beiden Seiten abgegebenen Mengen, oder

$$J' + J'' = J\left(1 + \frac{a}{v}\right) + J\left(1 - \frac{a}{v}\right) = 2J$$

bliebe constant und würde gleich der im Ruhezustande abgegebenen Energie sein [1]).

Andererseits würde die Annahme $J' = J\left(1 \pm \frac{a}{v}\right)$ bedingen, dass

$$A_1 = A \sqrt{\frac{v}{v \pm a}}.$$

338. Bewegt sich umgekehrt der Beobachter, während die Lichtquelle ruht, so kann man eine ähnliche Rechnung anstellen. Die erste Ueberlegung liefert dann

$$J_2 = c A_2^2 n_2^2 v = c A_2^2 n^2 \left(\frac{v \pm b}{v}\right)^2 v = c \frac{A_2^2}{A^2} J \left(1 \pm \frac{2b}{v}\right) v.$$

Nennen wir die in der Zeiteinheit vom ruhenden Beobachter empfangene Energie J, so wird dieselbe nach der zweiten Ueberlegung im Falle der Bewegung um diejenige Menge vermehrt oder vermindert, die in dem vom Beobachter geräumten Volumen enthalten ist, das heisst um $\pm \frac{J}{v} b$. Somit ist

$$J_2 = J \left(1 \pm \frac{b}{v}\right).$$

339. Wir wenden uns zunächst zu den für Kugelwellen ausgeführten elementaren Rechnungen.

Wie bereits erwähnt, hatte schon Doppler [2]) zu berechnen versucht, welchen Einfluss die Bewegung auf die Intensität des wahrgenommenen Tones oder Lichtes ausübe; allein er hatte dabei die translatorische Bewegung unmittelbar zur Maximalgeschwindigkeit der schwingenden Theilchen addirt. Fizeau [3]) gelangte zu brauchbareren Resultaten. Er stützt sich auf den Satz,

1) Man vergl. § 341.

2) Chr. Doppler, Ueber den Einfluss der Bewegung auf die Intensität der Töne mit vorzüglicher Berücksichtigung der von A. Seebeck dagegen erhobenen Bedenken. Pogg. Ann. **84**. p. 272—267 (1851).

3) H. Fizeau, Idee zur Messung der Umlaufsbewegung der Erde. Pogg. Ann. **92**. p. 652—655 (1854), dazu Cosmos **1**. p. 690 (1852).

dass die Beleuchtungsstärke eines von einem glühenden Körper bestrahlten Schirmes abnimmt mit dem Quadrate der Entfernung von der Lichtquelle. Schirm und Licht mögen constanten Abstand haben. Bewegen sich dann beide in der Richtung vom Schirme zum glühenden Körper, so fängt der erstere Licht auf, welches erst kürzere Zeit unterwegs ist. Er wird also stärker beleuchtet. Bei entgegengesetzter Bewegung geht es umgekehrt. Nennen wir den Abstand der beiden Körper d, ihre gemeinsame Geschwindigkeit zum Schirme $\mp a$, so ist der Weg, den das Licht zu durchlaufen hat, gleich

$$d\left(1 \pm \frac{a}{v}\right)$$

und daher die Intensität

$$J_1 = J\left(1 \pm \frac{a}{v}\right)^2 = J\left(1 \pm \frac{2a}{v}\right).$$

340. Ruhen die beiden Körper nicht mehr relativ zu einander, so führt die einfache Ueberlegung Fizeaus nicht ohne Weiteres zum Ziel, da nun auch die Veränderung der Schwingungszahl berücksichtigt werden muss.

Die Strahlung, die den ruhenden Beobachter zur Zeit t erreicht, ist von der Quelle um

$$t_1 = \frac{d_0 \mp (t - t_1)\, a}{v}$$

Secunden früher abgegangen, wenn d_0 den Abstand zur Zeit $t = 0$ bedeutet. Der durchlaufene Weg ist also

$$t_1 v = \frac{v}{v \mp a}(d_0 \mp t a).$$

$d_0 \mp ta$ ist aber der augenblickliche Abstand. Nennen wir ihn d, so wird

$$t_1 v = \frac{v}{v \mp a}\, d.$$

Dies liefert, wenn A_1 die Amplitude nach Zurücklegung des Weges 1 ist, für die Strahlung die Intensität,

$$J_1 = c\,\frac{A_1^2}{t_1^2 v^2}\, n_1^2 v,$$

oder, da $n_1 = n\left(\frac{v}{v \mp a}\right)$,

$$J_1 = c\,\frac{A_1^2}{d^2}\, n^2 v = J\,\frac{A_1^2}{A^2}\, v,$$

d. h. man erblickt die Lichtquelle mit der Intensität J, die ihrem augenblicklichen Orte entspricht, während die Aberration bewirkt, dass man sie an der Stelle sieht, die sie zur Zeit $t - t_1$ inne hatte [1]).

Da nun für einen in der Entfernung 1 sich mit der Lichtquelle bewegenden Punkt nach Fizeau die Intensität J sich verwandelt in $J\left(1 \pm \frac{a}{v}\right)^2$, während die Wellenlänge ungeändert bleibt, so folgt für die Amplitude

$$A_1 = A\left(1 \pm \frac{a}{v}\right)$$

1) W. Voigt, Ueber das Dopplersche Princip. Gött. Nachr. 1887. p. 50.

und folglich für die Intensität

$$J_1 = J\left(1 \pm \frac{a}{v}\right)^2.$$

341. Ruht die Lichtquelle, während der Beobachter sich bewegt, so kann man dieselbe Rechnung anstellen, wie sie in § 338 für ebene Wellen ausgeführt worden ist, so fern nur der Abstand des Beobachters so gross ist, dass man die während einer gewissen Zeit infolge der Entfernungsänderung eintretende Zu- oder Abnahme der Amplitude vernachlässigen darf. Im anderen Falle muss man Mittelwerthe benutzen, wobei dann die elementare Rechnung versagt.

Vergleichen wir die Resultate der letzteren, so zeigen sich eine Reihe von Differenzen, die uns auch in den mechanischen Ableitungen wieder begegnen werden. Eine Entscheidung lässt sich auf elementarem Gebiete nicht wohl fällen, nur in dem speciellen Falle, wo sich ein absolut schwarzer Körper als Strahlenempfänger gegen die ruhende Quelle bewegt, erhält man entsprechend der bei der Herleitung des Strahlungsdruckes angewendeten Ueberlegung[1]) die Formel $J_1 = J\left(1 \pm \frac{a}{v}\right)$.

b) Mechanische Ableitungen.

342. Die in § 321 und 322 entwickelten Formeln von Petzval[2]) ergeben nicht nur eine Aenderung der Wellenlänge, sondern auch der Amplitude. Schon Petzval selbst bemerkte dies und berechnete daraus die Intensität. Freilich glaubte er, dieselbe lediglich durch das Quadrat der Amplitude messen zu dürfen, und kam so zu absurden Folgerungen.

Es ergab sich für den Fall einer bewegten schwingenden Ebene als Amplitude der Ausdruck $\frac{A}{v-a}$ und als Schwingungszahl $n\frac{v}{v \mp a}$, während man für die ruhende Quelle $\frac{A}{v}$ resp. n erhielt. Man hat somit für die Intensität den Werth $cv\frac{A^2}{v^2}n^2$ im Fall der Ruhe und $cvn^2\frac{A^2}{(v \mp a)^2}\frac{v^2}{(v \mp a)^2}$ im Falle der Bewegung. Dies würde bedeuten

$$J_1 = J\left(1 \pm \frac{a}{v}\right)^4.$$

Während man somit hier ein durchaus abweichendes Resultat bekommt, liefern die Formeln für Kugelwellen denselben Ausdruck, wie die Berechnung Fizeaus. Denn man hat für die Amplitude den Ausdruck

$$\frac{A}{v(x \mp at) \mp aR} = \frac{A}{vr},$$

1) Man vergl. z. B. P. Drude, Lehrbuch der Optik. Leipzig 1900, bei S. Hirzel. p. 448—449.

2) J. Petzval, Ueber die Unzukömmlichkeiten gewisser populärer Anschauungsweisen in der Undulationstheorie und ihre Unfähigkeit, das Princip von der Schwingungsdauer zu ersetzen. Wien. Ber. 9, II. p. 699—737 (1852).

wenn wir mit $r = x + at \mp \frac{a}{v} R$ den Abstand zwischen Quelle und Beobachter bezeichnen. Man erhält somit:

$$J_1 = c v n^2 \frac{A^2}{v^2 r^2} \frac{v^2}{(v \mp a)^2} = J \left(1 \pm \frac{a}{v}\right)^2,$$

wenn J die der Entfernung r entsprechende Intensität ist.

343. Eötvös[1]) legt seiner Berechnung von vorneherein die Annahme zu Grunde, dass die Geschwindigkeitsamplitude unabhängig von der Bewegung sei, die mit der Amplitude im gewöhnlichen Sinne durch die Gleichung

$$\alpha = A \frac{2\pi}{T}$$

verknüpft ist.

Nennen wir die Geschwindigkeitsamplitude auf einer Kugelfläche vom Radius 1 um einen leuchtenden Punkt α_1, so setzt Eötvös für Kugelwellen α_1 constant und

$$\alpha = \frac{\alpha_1}{\delta},$$

wo δ den von der Strahlung durchlaufenen Weg bedeutet, der sich genau wie in § 340 ergiebt als

$$\frac{v}{v \mp a} (d_0 \mp t a).$$

Die Berechnung wird zunächst ausgeführt für den Fall, wo die Lichtquelle ruht, und sich die Wellen in einem cylindrischen Raume von constantem Querschnitt fortpflanzen. Ist

$$u = a f \left(t - \frac{x}{v}\right)$$

das Schwingungsgesetz, so wird die in einer Scheibe von der Dicke einer Wellenlänge enthaltene lebendige Kraft

$$L = \frac{1}{2} c v \alpha^2 \int_{x_1}^{x_1 + vT} f^2 \left(t - \frac{x}{v}\right) dx,$$

wo x_1 den Abstand der der Lichtquelle zunächst gelegenen Begrenzung der Scheibe bedeutet.

Nach einigen Umformungen kommt, mit Rücksicht darauf, dass $f(y)$ periodisch ist nach T

$$L = \frac{1}{2} c v \alpha^2 \int_0^T f^2(y) dy.$$

Die gesammte nach beiden Seiten abgegebene lebendige Kraft ist daher das Doppelte der obigen.

344. Wenn sich die Lichtquelle bewegt, wird die Rechnung ganz entsprechend ausgeführt. Nur ist die Dicke der Scheiben nicht mehr gleich λ, sondern man hat

1) R. v. Eötvös, Ueber die Intensität der wahrgenommenen Schwingungen bei Bewegung der Schwingungsquelle und des Beobachters. Pogg. Ann. **152**. p. 513—635 (1874).

$$\lambda_1 = (v - a)\,T \quad \text{und} \quad \lambda_2 = (v + a)\,T.$$

Nun wird aber, wie schon in § 325 ausgeführt,

$$u = \alpha f\left(\frac{v}{v - a}\,t - \frac{x}{v - a}\right),$$

folglich, da α als constant betrachtet wird:

$$L_1 = \frac{1}{2}\,c\,\alpha^2 \int_{x_1}^{x_1 + (v - a)T} f^2\left(\frac{v}{v - a}\,t - \frac{x}{v - a}\right) dx,$$

oder

$$L_1 = \frac{1}{2}\,c\,(v - a)\,\alpha^2 \int_0^T f^2(y)\,dy$$

und entsprechend

$$L_2 = \frac{1}{2}\,c\,(v + a)\,\alpha^2 \int_0^T f^2(y)\,dy.$$

In der That besteht die Gleichung

$$L_1 + L_2 = 2\,L,$$

und man hat

$$L_1 = L\,\frac{v}{v - a} = L\left(1 + \frac{a}{v}\right),$$

entsprechend den in § 337 ausgeführten Rechnungen.

345. Die Intensität endlich ergiebt sich als die Summe der lebendigen Kräfte, die in der Zeiteinheit auffallen würden, wenn alle Schwingungen derjenigen gleich wären, welche in dem Augenblicke eintrifft, wo die Intensität bestimmt werden soll; zugleich wird die Flächeneinheit so gewählt, dass ihre Dimensionen klein sind gegen den Abstand von Quelle und Beobachter. Man hat also, da in der Secunde n_1 Wellen eintreffen

$$J = n_1\,L_1.$$

Nun ist aber, für Kugelwellen,

$$\alpha = \frac{\alpha_1}{\delta} = \frac{\alpha_1}{x}\,\frac{v - a}{v} \quad \text{und} \quad n_1 = \frac{v}{v - a}\,n,$$

somit

$$L_1 = \frac{1}{2}\,c\,(v - a)\,\frac{\alpha_1^2}{x^2}\left(\frac{v - a}{v}\right)^2 \int_0^T f^2(y)\,dy$$

und weiter

$$J_1 = \frac{1}{2}\,c\,v\,\frac{\alpha_1^2}{x^2}\left(\frac{v - a}{v}\right)^2 \int_0^T f^2(y)\,dy,$$

also, da

$$J = \frac{1}{2}\,c\,v\,\frac{\alpha_1^2}{x^2} \int_0^T f^2(y)\,dy$$

die Intensität für den in der augenblicklichen Entfernung x ruhenden Körper bedeutet,

$$J_1 = J\left(\frac{v - a}{v}\right)^2 = J\left(1 - \frac{2a}{v}\right).$$

Dies Resultat stimmt mit dem in § 340 auf einfacherem Wege erhaltenen überein.

346. Eötvös dehnt die Formeln auch noch auf den Fall der Bewegung des Beobachters resp. der gleichzeitigen Bewegung von Beobachter und Quelle aus. Dazu setzt er in obiger Rechnung nur

$$n_1 = n \frac{v+b}{v-a},$$

und erhält so

$$J' = J\left(\frac{v-a}{v}\right)^2 \left(\frac{v+b}{v}\right).$$

Bewegen sich beide Körper, ohne jedoch ihren Abstand zu ändern, so liefert dies die Formel

$$J' = J\left(1 \pm \frac{3a}{v}\right),$$

welche sich von der Fizeauschen durch den Factor 3 unterscheidet.

347. Ketteler hat die uns hier beschäftigende Frage zweimal behandelt. Das erste Mal[1]) nahm er die Amplitude im gewöhnlichen Sinne als constant an. Das zweite Mal[2]) liess er, veranlasst durch die Kritik Eötvös', diese Voraussetzung fallen und ersetzte sie durch die Annahme constanter Geschwindigkeitsamplitude. Wir wollen uns an die letzten Ausführungen halten.

Die Rechnung entspricht im Wesentlichen derjenigen von Eötvös und geht aus von dem Grundsatze, dass jeder Bruchtheil der lebendigen Kraft der Quelle in dem von ihm erzeugten Wellenelement erhalten bleibe, und dass dies somit auch für die durch Summirung beliebig vieler Wellenelemente erhaltenen Wellen gelten müsse.

Nennen wir die Wellenlängen im Mittel λ_1, die Schwingungsdauer bezogen auf einen mit der Geschwindigkeit b bewegten Beobachter T_2, so dass

$$T_2 = \frac{v-a}{v-b} T \quad \text{und} \quad \lambda_1 = (v-a)T,$$

so berechnet Ketteler als Schwingungsgeschwindigkeit eines mit dem Beobachter bewegten Punktes für ebene Wellen

$$u = \alpha \cos 2\pi \left(\frac{t}{T_2} - \frac{x}{\lambda_1}\right),$$

und für kugelförmige Wellen

$$u = \frac{\alpha_1}{\delta} \cos 2\pi \left(\frac{t}{T_2} - \frac{x}{\lambda_1}\right).$$

Es ergeben sich nun für die während einer Schwingungsdauer von der Quelle nach beiden Seiten an das Mittel abgegebenen lebendigen Kräfte dieselben Formeln wie bei Eötvös.

Ketteler zieht jedoch einige andere Folgerungen aus denselben. Er berechnet zunächst die Intensität von ebenen Wellen für den Fall, dass sich Beobachter und Quelle gleichzeitig bewegen, indem er die eine Flächeneinheit in der Secunde erreichenden lebendigen Kräfte $\frac{1}{2}\mu u^2$ summirt. Dies giebt

1) E. Ketteler, Astronomische Undulationstheorie oder die Lehre von der Aberration des Lichtes. 274pp. 8°. Bonn 1873, bei P. Neusser, Zusatz F.

2) E. Ketteler, Erwiderung auf einige Bemerkungen des Herrn Eötvös. Pogg. Ann. **154.** p. 260—271 (1875).

$$J = \frac{1}{2}\mu\alpha^2 \int_{t_1-\frac{1}{2}}^{t_1+\frac{1}{2}} \cos^2 2\pi\left(\frac{t}{T_2}-\frac{x}{\lambda_1}\right) dt,$$

oder, da x als constant zu betrachten ist,

$$J = \frac{1}{4}\mu\alpha^2 = J_0,$$

d. h. die Intensität ebener Wellen würde unabhängig sein von jeder Bewegung.

Dasselbe Resultat liefert, wie man sich leicht überzeugen kann, die Rechnung Eötvös' im Falle der Beobachter ruht, während sie für eine Bewegung desselben den von Ketteler abweichenden Werth

$$J = J_0\left(1 \pm \frac{b}{v}\right)$$

ergiebt[1]).

348. Auch für Kugelwellen gelangt Ketteler zu wesentlich anderen Folgerungen. Er setzt:

$$J_1 = \frac{1}{2}\mu\alpha_1^2 \int_{t_1-\frac{1}{2}}^{t_1+\frac{1}{2}} \frac{1}{\delta^2} \cos^2 2\pi\left(\frac{t}{T_2}-\frac{x}{\lambda_1}\right) dt,$$

und nimmt an, δ dürfe als constant angesehen werden. Wird dann die Integration für die Zeit $t_1 = 0$ ausgeführt, so erhält man

$$J_1 = \frac{1}{4}\frac{\mu\alpha_1^2}{x^2}\left(1-\frac{a}{v}\right)^2 = J\left(1-\frac{a}{v}\right)^2,$$

d. h. die Intensität der wahrgenommenen Strahlung würde nur abhängig sein von der absoluten Bewegung des strahlenden Körpers, dagegen unabhängig von der relativen Bewegung des absorbirenden Körpers zum strahlenden, eine Folgerung, die offenbar unrichtig ist.

Endlich ist zu erwähnen, dass aus der Voraussetzung constanter Schwingungsamplitude sich ergiebt, dass die Ausschlagsamplitude sowohl von der Quelle zum Mittel als auch vom Mittel zum Beobachter einen plötzlichen Sprung macht. Näheres findet man bei Ketteler[2]), der ursprünglich entgegengesetzter Meinung war und jene Folgerung sogar als einen Hauptfehler der Theorie von Petzval bezeichnet[3]).

349. Zuletzt nennen wir die Theorie von Voigt[4]), die uns auch über die Amplitude einige Aufschlüsse liefert. Lassen wir den Fall einer Wellenebene mit nicht durchweg constanter Amplitude beiseite, so zeigt sich, dass bei ebenen Wellen und Sinusschwingungen die Amplitude gar nicht von den der Bewegung entsprechenden Transformationen afficirt wird[5]). Es würde

1) Eötvös selbst zieht diese Folgerungen nicht.

2) E. Ketteler, Erwiderung auf einige Bemerkungen des Herrn Eötvös. Pogg. Ann. 154. p. 270—271 (1875).

3) E. Ketteler, Astronomische Undulationstheorie u. s. w. p. 149.

4) W. Voigt, Ueber das Dopplersche Princip. Gött. Nachr. 1887. p. 48—50.

5) Man vergl. § 327.

das den Annahmen des § 337 entsprechen. Im Falle einer durch Rotation leuchtenden kleinen Kugel erhält die Amplitude dagegen einen solchen Werth, wie es dem zur Zeit t von der Quelle erreichten Orte entspricht, während die Normale der Wellenfläche gemäss den Gesetzen der Aberration nach der zur Zeit $t - \frac{x}{v}$ innegehabten Position hinweist. In § 340 ist uns bereits dieselbe Folgerung auf elementarem Gebiete begegnet.

350. Die electrooptischen Theorien bleiben, soweit sie sich mit dem Dopplerschen Principe befassen, gleichfalls bei den schon von Voigt gezogenen Folgerungen stehen, und so finden wir denn dieselben Fragen und Differenzen wieder, die uns schon bei den elementaren Ableitungen begegnet sind. Eine Entscheidung, wenigstens über den Einfluss einer Bewegung des emittirenden Körpers, wird sich überhaupt gar nicht auf dem von Eötvös und Ketteler benutzten Wege herbeiführen lassen. Es zeigt sich eine Analogie mit der von Klinkerfues aufgeworfenen und wiederholt berührten Frage, ob die absolute Bewegung eines Körpers von Einfluss sei auf seine Absorption. Hier wie dort ist zunächst nur ein Fortschritt zu erwarten, entweder durch neue experimentelle Ergebnisse, oder neue theoretische Gesichtspunkte.[4])

In practisch-spectroscopischer Beziehung scheint die Frage gegenwärtig kaum von Belang. Denn die erforderliche bolometrische Energiemessung dürfte selbst dann nicht ausführbar sein, wenn es gelänge, den Dopplerschen Effect an irdischen Lichtquellen von hinreichender Intensität in genügender Stärke hervorzurufen.

351. Fizeau[1]) hat einen Versuch vorgeschlagen, der dazu dienen sollte, um die von ihm für den Fall der gleichzeitigen Bewegung von Beobachter und Quelle erhaltene Formel $J_1 = J\left(1 + \frac{2a}{v}\right)$ zu prüfen. In der Mitte eines um seinen Mittelpunkt drehbaren Armes ist eine Lichtquelle angebracht; in gleichen Abständen von der Quelle befinden sich, fest mit der Stange verbunden, 2 Thermosäulen, die Zweige einer Differentialthermosäule bilden. Man stellt nun den Arm in die Richtung der Erdbewegung. Nach Fizeau müsste dann eine Temperaturdifferenz eintreten, die man durch Umlegen des Armes um 180° auf das Doppelte vergrössern könnte. Der entstehende Strom sollte mit einem Galvanometer gemessen werden. Nach Fizeau haben sich noch Ketteler[2]) und Eötvös[3]) mit dem Gegenstand beschäftigt. Ersterer berechnet den zu erwartenden Effect auf $\frac{1}{1250}J$, während Eötvös entsprechend seiner abweichenden Formel noch erheblichere Beträge findet. In neuerer

1) H. L. Fizeau, Constatation du mouvement de la terre par les radiations calorifiques. Cosmos **1**. p. 689—692 (1852), auch Pogg. Ann. **92**. p. 652—655 (1854).

2) E. Ketteler, Astronomische Undulationstheorie u. s. w. Bonn 1873. p. 145—146.

3) R. v. Eötvös, Ueber die Intensität der wahrgenommenen Schwingungen bei Bewegung der Schwingungsquelle und des Beobachters. Pogg. Ann. **152**. p. 531—535 (1874).

4) Vergl. § 363.

Zeit scheint das Experiment nicht versucht worden zu sein, obwohl die verfeinerten Hülfsmittel dazu einladen. Immerhin würde auch ein positives Ergebniss keinen unmittelbaren Aufschluss für das Dopplersche Princip ergeben, da gerade die Wellenlängenänderung bei Fizeau ausgeschlossen ist.

III. Folgerungen aus Dopplers Formeln.

352. Bewegt sich der Beobachter mit der Geschwindigkeit b im Visionsradius von der Lichtquelle weg und die letztere mit der Geschwindigkeit a auf den Beobachter zu, so hat man, nach Doppler[1])

$$n_1 = n \frac{v \mp b}{v \mp a}.$$

Hier bezieht sich a auf die Zeit des Abganges des Lichtes, das beim Beobachter zu der Zeit eintrifft, wo dieser die Geschwindigkeit b hat.

Da a und b im allgemeinen klein sind gegen v, so kann man schreiben

$$n_1 = n \frac{1 \mp \frac{b}{v}}{1 \mp \frac{a}{v}} = n\left(1 + \frac{a - b}{v} + \text{u. s. w.}\right),$$

wo man die höheren Glieder weglässt.

Umgekehrt erhält man zur Berechnung der relativen Geschwindigkeit im Visionsradius

$$a - b = v \frac{n_1 - n}{n} = v \frac{\lambda_1 - \lambda}{\lambda}.$$

Besondere Formeln für den hierbei begangenen Fehler findet man z. B. bei de la Fresnaye[2]); indes genügt ja stets die erste Ordnung.

353. Nennen wir nun mit W. Michelson[3]) den variablen Abstand von Beobachter und Quelle l, so wird

$$n_1 = n\left(1 \mp \frac{1}{v}\left[\frac{dl}{dt_1} - \frac{dl}{dt_2}\right]\right),$$

wo $\frac{dl}{dt_1}$ die Abstandsänderung am Orte der Quelle und zu der Zeit bezeichnet, wo der Lichtstrahl abging, der beim Beobachter zur Zeit t_2 eintrifft. Sind die Grössen a und b constant, so darf man ohne Weiteres setzen

$$n_1 = n\left(1 \mp \frac{1}{v}\frac{dl}{dt}\right).$$

Indes ist diese Annahme im allgemeinen durchaus nicht zulässig und trifft vor allem bei den astrophysicalischen Anwendungen des Dopplerschen Principes fast niemals zu. Wir wollen uns daher des Zeichens $\frac{\partial}{\partial t}$ bedienen, das andeuten soll, dass die Ableitung stets nach der Ortszeit vorgenommen

1) Vergl. § 217.

2) H. de la Fresnaye, Méthode Doppler-Fizeau; formule exacte; formule approchée; évaluation de l'erreur commise. C. R. 115. p. 1289—1292 (1892).

3) W. Michelson, On Doppler's principle. Astrophys. J. 13. p. 192—198 (1901).

werden muss. Man hat somit

$$n_1 = n\left(1 \mp \frac{1}{v}\frac{\partial l}{\partial t}\right).$$

Bei der Ableitung des Dopplerschen Principes kommt es nun aber offenbar nur auf die Zeitintervalle an, in denen die einzelnen Wellenphasen beim Beobachter eintreffen. Sind jene gleich, so ist auch die beobachtete Farbe dieselbe. Das Dopplersche Princip gilt somit auch noch, wenn das Licht nicht auf dem directen Wege durch den leeren Raum zu uns gelangt, sondern irgend einen Umweg macht. Nennen wir die von einer bestimmten Welle durchlaufene optische Länge

$$L = l_1\mu_1 + l_2\mu_2 + \text{u. s. w.} = \Sigma l\mu,$$

so braucht die erste Welle $\frac{L}{v}$ Secunden, um den Beobachter zu erreichen, die zweite Phase dagegen, die T Secunden später abgeht,

$$T + \frac{L}{v} + \frac{1}{v}\frac{\partial L}{\partial t}T,$$

da T eine kleine Grösse ist. Die Differenz beider Zeiten, also die scheinbare Schwingungsdauer, wird somit

$$T_1 = T\left(1 + \frac{1}{v}\frac{\partial L}{\partial t}\right),$$

daher

$$n_1 = n\left(1 - \frac{1}{v}\frac{\partial L}{\partial t}\right),$$

oder

$$n_1 = n\left[1 - \frac{1}{v}\sum\left(l\frac{\partial \mu}{\partial t} + \mu\frac{\partial l}{\partial t}\right)\right].$$

Hierbei ist zu bemerken, dass, streng genommen, nicht die für den Ruhezustand geltenden Brechungsexponenten μ, sondern die mit Hülfe des Fresnelschen Coefficienten berechneten zu benutzen sind. Indes ist im allgemeinen die so anzubringende Correctur von höherer Ordnung und sie soll daher vernachlässigt werden.

354. Wir wollen nun unsere Formeln auf einige Fälle von practischem Interesse anwenden. Ein Spiegel bewege sich im leeren Raume mit der Geschwindigkeit $\pm c$, indem er sich selbst parallel bleibt. Beobachter und Lichtquelle mögen ruhen: der Winkel zwischen der Spiegelnormale und der Bewegungsrichtung heisse φ und der Einfallswinkel des Lichtes ε. Endlich mögen alle Abstände relativ zur Wellenlänge gross sein.

Nun ist, wenn l_1 der Abstand des Beobachters, l_2 derjenige der Lichtquelle vom Spiegel,

$$\frac{\partial \mu}{\partial t} = 0,$$

also

$$n_1 = n\left[1 - \frac{1}{v}\left(\frac{\partial l_1}{\partial t} + \frac{\partial l_2}{\partial t}\right)\right],$$

$$\frac{\partial l_1}{d t} + \frac{\partial l_2}{\partial t} = \pm c \cos\varphi \cos\varepsilon,$$

somit

$$n_1 = n\left(1 \pm \frac{c}{v}\cos\varphi\cos\varepsilon\right).$$

Ketteler[1]) ist der erste, der dies Resultat für eine reflectirende Fläche abgeleitet hat. Niven und andere sind ihm darin gefolgt[2]).

355. Bei den astronomischen Anwendungen der obigen Formel, die namentlich bei Untersuchungen des Lichtes der Planeten gemacht werden, bewegen sich ausser dem reflectirenden Körper auch noch die Erde und die Sonne. Bezeichnen wir in diesem Falle den Radiusvector von der Erde zum Planeten mit r_1, von dort zur Sonne mit r_2, so bekommen wir

$$n_1 = n\left[1 \mp \frac{1}{v}\left(\frac{\partial r_1}{\partial t} + \frac{\partial r_2}{\partial t}\right)\right],$$

eine Formel, die Poincaré[3]) in dieser Gestalt giebt[4]).

356. Weitere Beispiele erhalten wir bei Bewegung von brechenden Körpern, die zwischen Beobachter und Lichtquelle eingeschaltet sind.

Zunächst möge sich der Beobachter in einem brechenden Medium vom Index μ befinden, dessen ebene Begrenzungsfläche sich mit der Geschwindigkeit c zum Beobachter hinbewegt. Der letztere selbst, sowie der strahlende Körper, sollen ruhen. Der Abstand der Begrenzungsebene von der Quelle heisse l_1, der des Beobachters von der Ebene l_2. Dann ist

$$\frac{\partial L}{\partial t} = \frac{\partial l_1}{\partial t} + \frac{\partial l_2}{\partial t} = c - \mu c,$$

also

$$n_1 = n\left(1 \pm \frac{c}{v}(\mu - 1)\right).$$

Hierbei ist der Umstand nicht berücksichtigt, dass μ von der Bewegung abhängig ist. Man erhält eine entsprechende Formel, wenn sich die Lichtquelle in dem brechenden Medium befindet. Die erste Ableitung hat auch hier Ketteler[5]) gegeben. Er findet

$$\lambda_1 = \lambda'\left(1 \mp \frac{c}{v}(\mu - 1)\right),$$

wo λ' die mit Hülfe des durch die Bewegung modificirten Brechungsexponenten zu berechnende Wellenlänge in dem Medium bedeutet. Man hat nämlich, wenn k der Fresnelsche Coefficient, v_1 die Lichtgeschwindigkeit in dem brechenden Körper, wenn er ruht, und λ_0 die Wellenlänge unter den gleichen Bedingungen,

$$\lambda' = \lambda_0\left(1 + \frac{c}{v_1}k\right).$$

---

1) E. Ketteler, Ueber den Einfluss der astronomischen Bewegungen auf die optischen Erscheinungen. Pogg. Ann. **144**. p. 550—563 (1871). — Astronomische Undulationstheorie. Bonn 1873, bei Neusser. p. 78—93.

2) Ch. Niven, On a method of finding the parallax of double stars, and on the displacement of the lines in the spectrum of a planet. Monthly Not. **34**. p. 339—341 (1874).

3) A. Poincaré, Observations au sujet de la communication précédente de M. Deslandres. C. R. **120**. p. 420—421 (1895).

4) Die Idee rührt jedoch nicht von Poincaré her, sondern von Ketteler; man vergl. § 360.

5) E. Ketteler, Ueber den Einfluss der astronomischen Bewegungen auf die optischen Erscheinungen. Pogg. Ann. **144**. p. 550—563 (1871). — Astronomische Undulationstheorie. Bonn 1873, p. 80—84.

W. Michelson[1]) giebt die Ableitung in der obigen Form und macht darauf aufmerksam, dass bei Bewegungen in der Sonnenatmosphäre Vorgänge sich einstellen können, die den hier vorausgesetzten Bedingungen entsprechen.

357. In derselben Weise lässt sich die Rechnung für ein bewegtes Prisma ausführen. Die Bewegungsrichtung möge mit der Normale der Eintrittsfläche zusammenfallen (Fig. 33); der Beobachter befinde sich in der Verlängerung von l_3, das Licht komme in der Richtung l_1, die Winkel des Lichtstrahles mit dem Loth der zweiten Fläche mögen b resp. e heissen. Dann ist der brechende Winkel b und der optische Weg $L = l_1 + l_2\mu + l_3$. Man hat somit

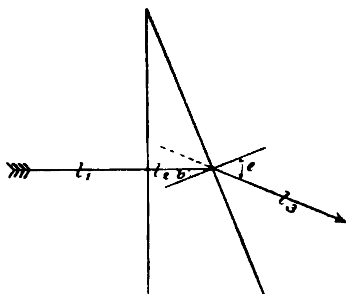


Fig. 33.

$$\frac{\partial l_1}{\partial t} = c; \quad \frac{\partial l_3}{\partial t} = -c\cos(e-b),$$

also

$$n_1 = n\left[1 + \frac{c}{v}[1-\cos(e-b)]\right].$$

Es kommt in diesem Falle also nur auf die Ablenkung an. Auch diese Formel findet man bei Ketteler[2]), der sie in der Gestalt

$$\lambda_1 = \lambda\left[1 - \frac{c}{v}[1-\cos(e-b)]\right]$$

auf verschiedene Weisen ableitet.

358. Geht der Lichtstrahl unter dem Minimum der Ablenkung durch das Prisma, und bewegt sich dieses so, dass seine Bewegungsrichtung mit der Richtung der Lichtbewegung im Prisma zusammenfällt, so folgt aus dem Vorstehenden unmittelbar, dass nur die relative Bewegung senkrecht zur Richtung des Lichtes auf die Schwingungszahl einwirken kann, die dadurch hervorgerufen wird, dass sich der Einfallspunkt des Lichtes auf der Vorderfläche des Prismas verschiebt. Wir wenden uns daher zu dem Falle, wo die Bewegungsrichtung des Prismas, bei symmetrischem Durchgang der Strahlen, mit der Winkelhalbirenden eines Prismenhauptschnittes zusammenfällt. CC′ sei diese Richtung (Fig. 34), A′ABB′ der Weg des Lichtes, CC′ = c die Geschwindigkeit des Prismas, das nach einer Secunde die Lage A′C′B′ erreicht hat; e und b haben dieselbe Bedeutung wie oben, die Ablenkung heisse δ, der brechende Winkel α. Dann ist, wenn wir den Weg des Lichtes ausserhalb des Prismas mit l_1, innerhalb mit l_2 bezeichnen,

$$n_1 = n\left[1 - \frac{1}{v}\left(\frac{\partial l_1}{\partial t} + \mu\frac{\partial l_2}{\partial t}\right)\right].$$

Nun ist aber, wie unmittelbar zu sehen (Fig. 34),

1) W. Michelson, On Dopplers principle. Astrophys. J. **13**. p. 192—198 (1901).

2) E. Ketteler, Astronomische Undulationstheorie. p. 79—83. — Ueber den Einfluss der astronomischen Bewegungen auf die optischen Erscheinungen. Pogg. Ann. **144**. p. 550—563 (1871).

$$\frac{\partial l_1}{\partial t} = -2 A A_1 = -2c \frac{\sin\frac{\alpha}{2}}{\cos e}$$

$$\frac{\partial l_2}{\partial t} = +2 A_1 D = 2c \frac{\sin\frac{\alpha}{2}}{\cos e} \cos\frac{\delta}{2},$$

also, da

$$e = \frac{\alpha + \delta}{2}, \quad \mu = \frac{\sin e}{\sin b'}, \quad b = \frac{\alpha}{2},$$

$$n_1 = n\left[1 - \frac{2c}{v}\left(\frac{\cos\frac{\delta}{2}\sin e - \sin\left(e - \frac{\delta}{2}\right)}{\cos e}\right)\right]$$

$$n_1 = n\left[1 - \frac{2c}{v}\sin\frac{\delta}{2}\right].$$

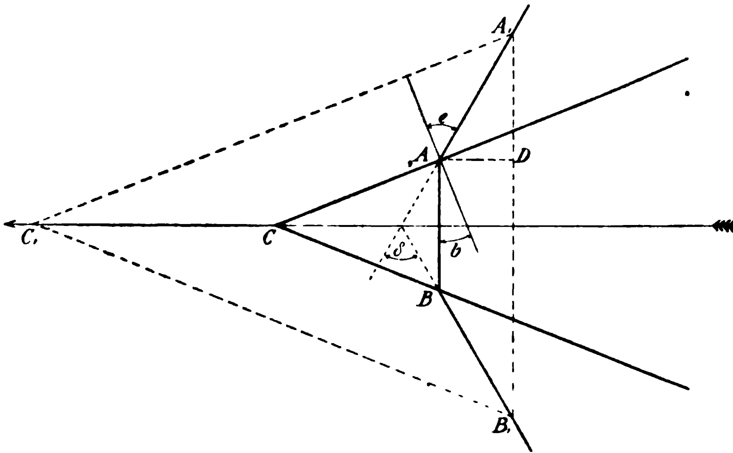


Fig. 34.

Es hängt somit wieder die Wellenlängenänderung nur von der Ablenkung des Lichtstrahles ab. Ist z. B. $\delta = 60^0$, so wird der Effect derselbe, als ob die Quelle sich relativ zum Beobachter mit der Geschwindigkeit c bewegte. Bewegungen prismatoidischer Massen, die einen derartigen Effect hervorbringen könnten, dürften in der That unter gewissen Umständen auftreten. W. Michelson erinnert an die Bewegungen dichter Massen von Metalldampf auf der Sonne und an den Durchgang der den Mond beleuchtenden Sonnenstrahlen durch die Erdatmosphäre kurz vor Eintritt einer totalen Mondfinsterniss als Beispiele derartiger Fälle.

Endlich lässt sich auch eine ganz entsprechende Rechnung für den Fall durchführen, wo die Bewegungsrichtung des Prismas mit dem Loth der Vorderfläche einen beliebigen Winkel bildet.

359. Bewegt sich ein Gitter gegen einen relativ zu ihm ruhenden Beobachter, so findet in gleicher Weise, wie bei einem bewegten Prisma, eine Aenderung der Schwingungszahl statt. Bildet die Bewegungsrichtung des

Gitters mit seiner Normalen den Winkel φ und heisst der Incidenzwinkel e, der Beugungswinkel gerechnet von der Normale aus b, so ist, wenn man im reflectirten Licht beobachtet, und das Gitter sich selbst parallel bleibt,

$$\frac{\partial L}{\partial t} = \frac{\partial l_1}{\partial t} + \frac{\partial l_2}{\partial t} = c \cos(\varphi - e) + c \cos(\varphi + b),$$

das heisst, da die Ablenkung $\delta = e + b$,

$$n_1 = n\left[1 - \frac{2c}{v}\cos\frac{\delta}{2}\cos\left(\varphi + \frac{b-e}{2}\right)\right].$$

Entsprechend wird im durchgehenden Lichte

$$n_1 = n\left[1 - \frac{c}{v}(\cos\overline{\varphi - e} - \cos\overline{\varphi - b})\right],$$

eine Formel, die von Ketteler[1]) herrührt, während die für den speciellen Fall der senkrechten Incidenz geltende ($\varphi = e = o$)

$$n_1 = n\left[1 - \frac{c}{v}(1 - \cos b)\right]$$

schon von Babinet[2]) abgeleitet worden ist.

360. Von besonderem Interesse sind ferner die Folgerungen, die sich aus dem Dopplerschen Princip für das reflectirte Licht oder Eigenlicht rotirender Körper ergeben. Je nachdem der Spalt des Spectralapparates beleuchtet wird, ist die beobachtete Wellenlänge eine andere. Im Spectrum des sich vom Beobachter entfernenden Randes des rotirenden Körpers sind die Linien nach dem Roth verschoben, im Spectrum des entgegengesetzten Randes nach dem Blau. Wird also kein Bild der Lichtquelle auf den Spalt projicirt, so ist die Folge eine Verbreitung aller Linien. Dieser Fall tritt bei den Fixsternen ein, deren Bild stets in den Spalt fällt. Wie bereits erwähnt, hat Abney[3]) zuerst auf diesen Umstand hingewiesen.

Anders wird es jedoch, wenn wir ein Bild des rotirenden Körpers auf den Spalt projiciren und einen von Astigmatismus freien Spectralapparat benutzen. Jeder Punkt des in der Bildebene des Spectroscopes entworfenen Spaltbildes wird dann von Licht beleuchtet, das von einem anderen Punkte des leuchtenden Körpers herkommt. Haben diese Punkte nun verschiedene Geschwindigkeiten im Visionsradius, so wird jeder Punkt der untersuchten Linie verschieden stark von dem idealen Spaltbilde abgelenkt, es entsteht somit eine gekrümmte Linie. Als selbstleuchtender rotirender Körper von hinlänglicher Winkelbreite kommt für uns nur die Sonne in Betracht, während wir bei den Planeten den combinirten Effect der Rotation und Reflexion zu berücksichtigen haben.

---

1) E. Ketteler, Ueber den Einfluss der astronomischen Bewegungen auf die optischen Erscheinungen. Pogg. Ann. **144**. p. 550—563 (1871). — Astronomische Undulationstheorie. Bonn 1873. p. 88—92.

2) Babinet, De l'influence du mouvement de la terre dans les phénomènes d'optique. C. R. **55**. p. 561-564 (1862). — Sur un nouveau mode de propagation de la lumière. C. R. **56**. p. 411—415 (1863).

3) W. Abney, Effect of a star rotation on its spectrum. Monthly. Not. **37**. p. 278—279 (1877). Dazu H. C. Vogel, Ueber den Einfluss der Rotation eines Sternes auf sein Spectrum. Astron. Nachr. **90**. p. 72—76 (1877).

Wenn man scharfe Aufnahmen des Sonnenspectrums mit den Fraunhoferschen Linien erhalten will, so darf man daher nicht den Spalt direct mit Sonnenlicht beleuchten, sondern muss auf ihn durch Linse ein Bild der Sonne entwerfen, dessen mittelster Theil allein benutzt wird. Noch besser erzeugt man mittelst Linse und total reflectirender Prismen ein drehbares Bild der Sonne, dessen Rotationsaxe man zur Coincidenz mit dem Spalt bringt. In dieser Weise hat Rowland seine Aufnahmen gemacht.

Für die Rotation der Sonne haben besonders Cornu [1]) und Dunér [2]) genauere Rechnungen durchgeführt. Für reflectirende Körper hat wohl Ketteler [3]) zuerst das grundlegende Princip angegeben, ohne jedoch die Anwendung auf die Planetenbewegung zu machen. Dies geschah durch Niven [4]) und dann in klarerer Weise durch Maunder [5]), dem sich Keeler [6]) und, unabhängig von den genannten, Deslandres [7]) und Poincaré [8]) anschlossen. Als Beispiele practischer Durchführung nennen wir die Untersuchungen Deslandres [9]), Keelers [10]), Campbells [11]) und Bélopolskis [12]) an Jupiter und Saturn.

361. Wir wollen uns hier auf die einfachsten Fälle beschränken, und von den in das astronomische Gebiet gehörenden Complicationen ganz absehen,

1) A. Cornu, Étude spectrale du groupe de raies telluriques nommé α par Ångstrom. C. R. **98**. p. 169—176 (1884). — A. Cornu, Étude des bandes telluriques α, B et A du spectre solaire. Ann. chim. et phys. (6) **7**. p. 1—102 (1886).

2) N. C. Dunér, Recherches sur la rotation du soleil. Act. Soc. Ups. (3) **14**. p. 1—75 (1891).

3) E. Ketteler, Ueber den Einfluss der astronomischen Bewegungen auf die optischen Erscheinungen. Pogg. Ann. **144**. p. 550—553 (1871). — Astronomische Undulationstheorie. p. 79—85.

4) Ch. Niven, On a method of finding the parallax of double stars, and on the displacement of the lines in the spectrum of a planet. Monthly. Not. **34**. p. 339—341 (1874).

4) E. W. Maunder, The motions of stars in the line of sight. Observ. **8**. p. 118 (1885).

6) J. E. Keeler, The displacement of spectral lines caused by the rotation of a planet. Astrophys. J. 1. p. 352—353 (1895). — Measurement by means of the spectroscope of the velocity of rotation of the planets. Rep. Brit. Ass. 1896. p. 729—731.

7) H. Deslandres, Recherches spectrales sur la rotation et les mouvements des planètes. C. R. **120**. p. 417-425 (1895).

8) H. Poincaré, Observations au sujet de la communication précédente de M. Deslandres. C. R. **120**. b. 420—421 (1895).

9) H. Deslandres, Recherches etc. cfr. 7. — Recherches spectrales sur les anneaux de Saturne. C. R. **120**. p. 1155—1158 (1895).

10) J. E. Keeler, A spectroscopic proof of the meteoric constitution of Saturn's rings. Astrophys. J. 1. p. 416—427 (1895), dazu Monthly. Not. **55**. p. 474 (1895). — Conditions affecting the form of lines in the spectrum of Saturn. Astrophys. J. **2**. p. 63—68 (1895). — Note on the spectroscopic proof of the meteoric constitution of Saturn's rings. Astrophys. J. **2**. p. 163—164 (1895). — H. Seeliger, Bemerkung über die Rotation des Saturnrings. Astron. Nachr. **138**. p. 99—102 (1895). — J. E. Keeler, Note on the rotation of Saturn's rings. Astron. Nachr. **39**. p. 5—6 (1896).

11) W. W. Campbell, A spectroscopic determination of velocities in the system of Saturn. Astrophys. J. **2**. p. 127—135 (1895).

12) A. Bélopolski, Recherches sur le déplacement des raies dans le spectre de Saturne et de son anneau. Bull. Acad. Pétersbourg. (5) **3**. p. 379—403 (1896) (Russisch). — Spectrographische Untersuchungen des Saturnringes. Astron. Nachr. **139**. p. 1—4 (1895).

die durch die Stellung des Beobachters zum rotirenden Körper, Neigung der Rotationsaxe gegen die Visirlinie u. s. w. bewirkt wird.

Es möge daher zunächst[1]) ein Bild des leuchtenden, rotirenden Körpers auf den Spalt projicirt werden und die Rotationsaxe in der Bildebene liegen. Stellen wir nun den Spalt in die Richtung der Rotationsaxe, so erhalten wir als Spaltbild eine den normalen parallele gerade Linie, da keine Bewegung im Visionsradius stattfindet.

Anders jedoch, wenn der Spalt in die Richtung des Aequators eingestellt wird. Nennen wir die Geschwindigkeit eines Aequatorpunktes a, so variirt nun die Geschwindigkeit der Punkte des Spaltes von $+a$ zu $-a$. Um die Gestalt der Linie zu bestimmen, nehmen wir eine normale Linie als x-Axe und ihre im Spectrum nach dem rothen Ende gezogene Mittelsenkrechte als y-Axe. Es heisse ferner der Winkel zwischen dem Visionsradius und dem zum Punkte x des Aequators gezogenen Sonnenradius α; dann ist, wenn 2ϱ die Breite des Spectrums,

$$x = \varrho \sin \alpha.$$

Die Verschiebung y ist proportional der Wellenlängendifferenz. Man hat also, nach Doppler

$$y = c \cdot \frac{a'}{v},$$

wenn c einen Proportionalitätsfactor bedeutet, der von der Dispersion des Spectrums abhängt und a' die Geschwindigkeit des Punktes x im Visionsradius bezeichnet. Nun ist aber $a' = a \cdot \sin \alpha$, also

$$y = c \frac{a \sin \alpha}{v},$$

und somit

$$\frac{y}{x} = \frac{c\,a}{v\,\varrho} = \text{const.}$$

Das Bild des Spaltes ist also eine gerade Linie, die unter einem Winkel Φ gegen die normalen Linien geneigt ist, der durch die Gleichung

$$\operatorname{tg} \Phi = \frac{c \cdot a}{v \cdot \varrho}$$

bestimmt wird.

Nennen wir endlich die lineare Dispersion D, so wird $c = \frac{\lambda}{D}$, und daher

$$y = x \operatorname{tg} \Phi = \frac{a' \lambda}{D\,v}.$$

Misst man also, wie schon Cornu[2]) und später Deslandres[3]) vorgeschlagen haben, den Winkel Φ, so lässt sich a' mittelst der Gleichung

---

1) J. E. Keeler, A spectroscopic proof on the meteoric constitution of Saturn's rings. Astrophys. J. 1. p. 416—427 (1895).

2) A. Cornu, Étude spectrale du groupe de raies telluriques nommé α par Angström. C. R. **98**. p. 169—176 (1884). — Étude des bandes telluriques α, B et A du spectre solaire. Ann. chim. et phys. (6) **7**. p. 1—102 (1886).

3) H. Deslandres, Recherches spectrales sur la rotation et les mouvements des planètes. C. R. **120**. p. 417—425 (1895).

$$a = \frac{x D v \operatorname{tg} \Phi}{\lambda}$$

bestimmen, und hieraus folgt für $x = \varrho$

$$a = \frac{\varrho D v \operatorname{tg} \Phi}{\lambda}.$$

Nimmt der Spalt eine Zwischenstellung ein, so dass er nach einem Punkte von der heliocentrischen Breite L hinweist, so gilt genau dieselbe Rechnung, nur hat man statt der Geschwindigkeit a den Werth a cos L einzusetzen. Wir können also sagen, dass die Neigung der Linien dem Cosinus der heliocentrischen Breite proportional ist [1]).

Stellen wir endlich den Spalt parallel dem Aequator auf den Breitengrad L, so wird $a_1 = a \cos L$ und $\varrho_1 = \varrho \cos L$, somit

$$\operatorname{tg} \Phi_1 = \frac{c a}{v \varrho} = \operatorname{tg} \Phi.$$

Die Neigung der Linien ist also von der Breite unabhängig.

Ist die Visirlinie gegen die Aequatorebene unter einem Winkel β geneigt, so hat man nur die sämmtlichen Geschwindigkeiten mit dem Factor $\cos \beta$ zu multipliciren. Man erhält so z. B.

$$a = \frac{\varrho D v \operatorname{tg} \Phi}{\lambda \cos \beta}.$$

362. Dieselbe Rechnung lässt sich auch für rotirende Körper durchführen, die im reflectirten Lichte leuchten. [2]).

Der einfachste Fall ist der, dass Sonne und Erde nahezu in derselben Richtung vom reflectirenden Körper liegen. Sie mögen beide zugleich denselben Elevationswinkel β über der Aequatorebene haben. Dann ist, nach Ketteler [3]), da $\varphi = \varepsilon = 0$

$$\varDelta \lambda = \frac{2a}{v},$$

und somit, vermöge der gleichen Ueberlegung, wie eben

$$y = x \operatorname{tg} \Phi = \frac{2 a' \lambda}{D v} \cos \beta$$

die Gleichung der beobachteten Linie und

$$a = \frac{\varrho D v \operatorname{tg} \Phi}{2 \lambda \cos \beta}$$

die Rotationsgeschwindigkeit, wenn der Spalt auf den Aequator eingestellt ist. Die hier vorausgesetzten Bedingungen sind z. B. bei der spectroscopischen Beobachtung des Saturn erfüllt.

Ist dies nicht der Fall, so muss man die vollständige Formel von Ketteler anwenden. Die complicirtere Rechnung lohnt sich jedoch nicht, da man in den meisten Fällen, ohne die Neigung der Linien zu benutzen, zur

1) A. Cornu, Étude des bandes telluriques α, B et A du spectre solaire. Ann. chim. et phys. (6) 7. p. 1—102 (1886).

2) J. E. Keeler, A spectroscopic proof of the meteoric constitution of Saturn's rings. Astrophys. J. 1. p. 416—427 (1895).

3) E. Ketteler, Astronomische Undulationstheorie. p. 85. Vergl. § 354.

Bestimmung der Rotationsgeschwindigkeit mit der Differenz der Abweichungen der Linienenden auskommt. Beispiele findet man u. a. bei Belopolski[1]).

In dem speciellen Falle des Saturnringes ist dies jedoch, wie Keeler entdeckt hat, anders. Wir dürfen hier, wie erwähnt, die Formel

$$y = x \frac{2a'\lambda \cos\beta}{Dv} = xak$$

als Gleichung der Linien anwenden, wenn der Spalt in die Richtung der grossen Ringaxe eingestellt ist. Wird nun a variabel, so weicht die Gestalt der Linie von einer Geraden ab. Würde a' zum Beispiel continuirlich von dem Punkte $x = o$ nach aussen abnehmen, so würde die Linie die Gleichung $kx^{-\frac{1}{2}}$ erhalten. Ein ähnlicher Effect würde eintreten, wenn der Ring aus vielen festen Ringen von geringer Breite zusammen gesetzt wäre. Ein jeder würde dann ein kurzes Linienstück von der Gleichung $y = xak$ liefern, deren Gesammtheit der gleichen Curve folgen würde[2]). Die Annahme, dass die Saturnringe aus Meteoren zusammengesetzt sind, genügt offenbar den obigen Bedingungen und so mag an dieser Stelle nur noch darauf hingewiesen sein, dass das Spectrum der Saturnringe in der That entsprechend gekrümmte Linien zeigt und somit den Rückschluss auf die Zusammensetzung der Ringe aus Meteoren gestattet[3]).

363. Es erübrigt uns nunmehr noch den Einfluss zu besprechen, den ein relativ gegen die Lichtquelle bewegtes absorbirendes Mittel auf das beobachtete Spectrum ausübt. Wir können hier zwei Fälle unterscheiden, je nach den Annahmen, die man über die Eigenschaften der Absorption macht. Nimmt man an, die Absorption eines Körpers bezogen auf die relativen Schwingungszahlen, sei unabhängig von seiner absoluten Bewegung, so lässt das Doppler-sche Princip alle Erscheinungen vorher sehen. Bewegt sich z. B. der Beobachter mit derselben Geschwindigkeit wie der absorbirende Körper, so wird ein continuirlicher Grund keine Verschiebung der Absorptionslinien erkennen lassen; ruht der Beobachter, so verschieben sich die Linien nach dem Doppler-schen Princip. Würde man jedoch zum Beispiel die Umkehrung der Natriumlinien gegen glühenden Natriumdampf beobachten, so könnte es sich ereignen, dass die im Ruhezustande dunkle Linie sich aufhellte, während die von dem heisseren Dampfe herrührende gesondert und mit grösserer Intensität neben der ersten erschiene.

Man würde also eine scheinbare Verdoppelung der Linien wahrnehmen; möglicher Weise würden sich derartige Vorgänge unter Umständen im Sonnenspectrum zeigen.

Im zweiten Falle nimmt man an, dass die Absorption in irgend einer Weise von der Bewegung beeinflusst wird. Klinkerfues[4]) hat nach einem

1) Vergl. § 360.

2) J. E. Keeler, Note on the rotation of Saturn's rings. Astron. Nachr. **139**. p. 5—6 (1896).

3) Vergl. die in § 360 angeführten Arbeiten Keelers.

4) W. Klinkerfues, Versuche über die Bewegung der Erde und der Sonne im Aether. Gött. Nachr. 1870. p. 226—234. — Astron. Nachr. **46**. p. 33—38 (1870).

solchen Effecte gesucht, allein ohne sicheren Erfolg. Ketteler[1]) stellt die Ueberlegung so an, dass er im ersten Falle annimmt, die absorbirte Schwingungsdauer sei dieselbe bei Bewegung und Ruhe, im zweiten, der Körper absorbire dieselbe Schwingungsdauer, aber in Bezug auf die durch die Translation in seinem Innern modificirten Wellen. Es kommt alsdann durch Berücksichtigung des durch die Bewegung geänderten Brechungscoefficienten ein Unterschied. Nennen wir die gesuchte Schwingungsdauer X, die dem Ruhezustande entsprechende T_0, die Schwingungsdauer im absorbirenden Medium T_1 und endlich die Lichtgeschwindigkeiten im Medium v_0 resp. v_1, so wird, wenn sich Lichtquelle und absorbirender Körper ohne relative Bewegung mit der Geschwindigkeit a bewegen, die Schwingungsdauer innerhalb des Aethers gleich

$$X\left(1+\frac{a}{V}\right)=T_0.$$

Nun ist nach § 356

$$\lambda_1=\lambda'\left(1-\frac{a}{V}(\mu-1)\right)=\lambda_0\left(1\mp\frac{a}{V}\frac{\mu-1}{\mu}\right)=v_0T_0\left(1\mp\frac{a}{V}\frac{\mu-1}{\mu}\right)$$

$$\lambda_1=v_0X\left(1\pm\frac{a}{V}\frac{1}{\mu}\right),$$

somit

$$T_1=X\frac{v_0}{v_1}\left(1\pm\frac{a}{V}\frac{1}{\mu}\right) \qquad ^{2)}$$

$$X=T_1\frac{v_1}{v_0}\left(1\mp\frac{a}{V}\frac{1}{\mu}\right).$$

Es würde hiernach eine andere Schwingungsdauer absorbirt werden, auch ein relativ zum absorbirenden Körper ruhender Beobachter würde eine Linienverschiebung wahrnehmen.

Das von Klinkerfues angeregte Problem hat in letzter Zeit erneut das Interesse erregt[3]) und Haga hat eine Wiederholung der Klinkerfuesschen Versuche vorgenommen[4]). Trotz einer Verbesserung der Anordnung liess sich jedoch bei Benutzung der dritten Ordnung eines Rowlandschen Plangitters keine Verschiebung nachweisen.

DRITTER ABSCHNITT.

Experimentelles zum Dopplerschen Princip.

364. Die experimentelle Behandlung der Doppler'schen Theorie bietet auf optischem Gebiete bedeutende Schwierigkeiten, weil in die zu messenden

1) E. Ketteler, Astronomische Undulationstheorie oder die Lehre von der Aberration des Lichtes. Bonn 1873. bei P. Neusser, Zusatz D, p. 94–98.

2) Ketteler setzt hier $\mu=1$ und erhält so eine kürzere Formel. Indes ist diese Vernachlässigung selbst für den hier betrachteten Bromdampf nicht zulässig, da sie gerade für den Absorptionsbezirk vorgenommen wird.

3) H. A. Lorentz, Die Fragen, welche die translatorische Bewegung des Lichtäthers betreffen. Verh. d. Ges, Deutsch. Naturf. 1899. II, p. 56. Leipzig 1899.

4) H. Haga, Ueber den Versuch von Klinkerfues, Receuil de travaux offerts par les auteurs à H. A. Lorenz. La Haye 1900, p. 583—587. — Ueber den Klinkerfuesschen Versuch. Vortrag auf der Vers. Deutsch. Naturf. 1901. Phys. Zs. 3. p. 191—194 (1902). — L'expérience de Klinkerfues. Arch. Néerl. (2) 6. p. 765—773 (1901).

Grössen stets die Lichtgeschwindigkeit als Nenner eingeht. Bei $\lambda = 3000$ beträgt z. B. die Wellenlängendifferenz pro Kilometer relativer Geschwindigkeit zwischen Beobachter und Lichtquelle 0,01 A. E., bei $\lambda = 6000$ das Doppelte. Es bieten sich dennoch mehrere Wege, um experimentelle Aufschlüsse über das Dopplersche Princip zu erhalten. Zunächst wird man mit einem hohen Grad von Annäherung die auf acustischem Gebiete gewonnenen Erfahrungen auf die optischen Erscheinungen übertragen dürfen. Auf dem optischen Gebiete selbst giebt weiterhin der Umstand, dass auch mit der Reflexion und Brechung an bewegten Körpern eine Aenderung der Wellenlänge verknüpft ist, die Möglichkeit, experimentell durch wiederholte Reflexion oder Brechung grosse Geschwindigkeiten im Visionsradius hervorzubringen. Dazu kommt uns die in letzter Zeit erfolgte Ausbildung der Interferenzspectrometer zu Hülfe die es gestatten würden, auch bei relativ mässigen Geschwindigkeiten schon eine Wellenlängenänderung nachzuweisen. Endlich sind die astronomischen Bewegungen als Prüfungsobjecte der Dopplerschen Theorie zu nennen. Doch bleibt hier immer eine gewisse Unsicherheit, wenn nicht die Bewegung des betreffenden Körpers genau bekannt ist und andere Verschiebungsursachen ausgeschlossen sind.

I. Acustische Versuche.

365. Die nächstliegende Art, das Dopplersche Princip zu prüfen ist die, einen tönenden Körper im „Visionsradius" geradlinig zu bewegen und die Tonhöhe im letzten Falle mit der des ruhenden Körpers zu vergleichen. In der That haben die ältesten Versuche von Buys Ballot[1]) und Scott Russel[2]) diesen Weg eingeschlagen. In besonders vorsichtiger und sorgfältiger Weise ist er von H. C. Vogel[3]) benutzt worden.

In allen Fällen diente als bewegter Körper eine schnellfahrende Locomotive. Buys Ballot stellte Leute mit Blasinstrumenten auf der Maschine auf. Vogel benutzte die Dampfpfeife als Tonquelle. Die Beobachter standen in einigen Metern Abstand von den Schienen und waren bei Buys Ballot frei aufgestellt, während sie sich bei den Versuchen von H. C. Vogel in einem Bahnwärterhäuschen befanden, um vor den unmittelbaren Erschütterungen, Luftzug, Geräusch noch besser geschützt zu sein.

Wir wollen zunächst die Ergebnisse Buys Ballots verfolgen.

Die Beobachter standen entweder 1 bis 2 Meter von den Schienen und die Blasinstrumente befanden sich in einem offenen, von der Locomotive gezogenen Wagen, oder die Plätze wurden gewechselt. In beiden Fällen wurden die Beobachter resp. Musikanten längs der Bahn auf mehrere Posten vertheilt. Bei

1) Ch. H. Buys Ballot, Acustische Versuche auf der niederländischen Eisenbahn, nebst gelegentlichen Bemerkungen zu der Theorie des Hrn. Prof. Doppler. Pogg. Ann. **66**. p. 321—351 (1845).

2) Scott Russel, Rep. Brit. Ass. 1848. Auszug in Moigno, Repertoire d'optique moderne. Bd. III. p. 1185—1197. Paris 1850).

3) H. C. Vogel, Ueber die Veränderung der Tonhöhe bei Bewegung eines tönenden Körpers. Pogg. Ann. **158**. p. 267—306 (1876).

jedem Beobachter befand sich ein Musikant, der den objectiven Ton angab, welcher dem zu untersuchenden im Ruhezustand entsprach. Ein Musiker schätzte dann die Tondifferenz. Die in der Zeiteinheit zurückgelegte Strecke wurde von der Locomotive aus gemessen. Endlich wurde die Schallgeschwindigkeit nach den Beobachtungen von Moll und v. Beck[1]) aus Luftdruck, Temperatur und Luftfeuchtigkeit berechnet und um die in der Hörlinie liegende Componente des Windes vermehrt.

366. Es zeigten sich nun verschiedene Schwierigkeiten. Zunächst war es nicht möglich, die Stimmung der benutzten Hörner während der Versuche constant zu halten. Dann waren die Töne wegen des Geräusches der Locomotive schlecht zu hören, so dass es den Musikern unmöglich war, Tondifferenzen zu hören, die unter $\frac{1}{16}$ bis $\frac{1}{8}$ Ton lagen. Das Letztere würde ein Tonverhältniss $\frac{60}{61}$ ergeben, während bekanntlich $\frac{80}{81}$ die Grenze des Unterscheidungsvermögens bezeichnet.

Bei den relativ geringen Geschwindigkeiten sind diese Differenzen jedoch schon von erheblichem Einfluss. In unmittelbarer Nähe des Beobachters änderte sich, wie zu erwarten, der Ton ziemlich rasch, und es ergab sich der Unterschied zwischen dem kommenden Ton und dem objectiven im allgemeinen immer etwas geringer als berechnet. Buys Ballot erklärt dies aus physiologischen Gründen, weil der Ton während der Bestimmung abnimmt, Doppler[2]) dagegen sieht hierin nur die Folge der Verschiedenheit der Formeln für die sich nähernde und entfernende Quelle. Wir greifen unter den Resultaten einige beliebige Zahlen als Beispiel heraus. In der ersten Spalte stehen die Geschwindigkeiten, wobei der Buchstabe K das Kommen der Tonquelle, G das Gehen und V die Geschwindigkeit im Vorbeifahren bedeutet. In der zweiten und dritten Spalte stehen die beobachteten Differenzen gegen den ruhenden Ton; bei V die Differenz zwischen dem herankommenden und sich entfernenden Ton, ausgedrückt in sechzehntel Tönen. In der vierten Spalte steht die theoretische Schwingungszahl berechnet für den Fall, wo die Schwingungszahl des ruhenden Tones 1000 ist; unter V steht hier wieder die Schwingungszahl des kommenden Tones, wenn die Schwingungszahl des gehenden gleich 1000 gesetzt ist. In der fünften und sechsten Spalte steht die Differenz zwischen dem theoretischen Werthe und dem geschätzten Mittelwerthe und zwar in der fünften Spalte unter der Annahme, dass die Schätzung der Musiker nach gleichschwebender Stimmung, in der sechsten, dass sie nach reiner Stimmung erfolgt sei.[3])

1) G. Moll und A. v. Beck, An account of experiments on the velocity of sound made in Holland. Phil. Trans. 1824, p. 424—456; auch Pogg. Ann. 5. p. 351—366, 469—500 (1825).

2) Chr. Doppler, Bemerkungen zu meiner Theorie des farbigen Lichtes der Doppelsterne u. s. w. mit vorzüglicher Rücksicht auf die von Herrn Dr. Ballot zu Utrecht dagegen erhobenen Bedenken. Pogg. Ann. 68. p. 1—35 (1846).

3) Eine Entscheidung war nicht möglich.

	Geschw.	Beobacht. Diff.		n	Differenz gl.	r.	Geschw.	Beobacht. Diff.		n	Differenz gl.	r.
1	K. 8.3	6	4	1024	— 13	— 2	K. 9.5	7	8	1027	— 28	— 15
	G. 10.6	8	8	969	+ 25	+ 9	G. 10.6	1	0	969	— 27	— 28
	V. 9.4	14	12	1057	— 38	— 11	V. 10.1	8	8	1059	0	+ 17
2	K. 12.5	6	4	1036	— 1	+ 10	K. 14.3	7	7	1043	— 8	+ 6
	G. 14.3	8	8	958	+ 14	— 2	G. 13.3	4	2	961	— 18	— 24
	V. 13.4	14	12	1081	— 14	+ 12	V. 13.8	11	9	1085	+ 11	+ 33
3	K. 9.1	8	8	1026	— 33	— 16	K. 11.1	7	7	1032	— 19	— 5
	G. 10.1	6	4	971	+ 6	+ 4	G. 10.5	4	4	969	— 3	— 11
	V. 9.6	14	12	1056	— 39	— 12	V. 10.8	11	11	1065	— 16	+ 8
4	K. 9.6	8	8	1028	— 31	— 14	K. 11.1	7	7	1032	— 19	— 5
	G. 11.8	8	8	966	+ 22	+ 6	G. 13.3	5	0	961	— 11	— 16
	V. 10.7	16	16	1066	— 52	— 20	V. 12.2	12	7	1074	— 8	+ 13

Es zeigt sich, dass die gemessenen Differenzen immer noch mit beträchtlichen Fehlern behaftet sind, auch wenn man von einigen Ausnahmewerthen ganz absieht; der durchschnittliche Fehler der unter V, also im günstigsten Falle, gemessenen Werthe beträgt immer noch fast 11 Proc.

Der Grund hierfür liegt offenbar an der ungünstigen Art der Bestimmung der Tondifferenzen durch subjective Schätzung und der Tonerzeugung durch Blasinstrumente, bei der die Töne nur innerhalb Entfernungen bis zu 50 m wahrgenommen werden konnten.

367. H. C. Vogel vermied beide Uebelstände, indem er erstlich die Dampfpfeife der Locomotive selbst als Tonquelle benutzte [1]) und dann mit Hülfe eines Musikers auf einer vorher mit einer Stimmgabel abgestimmten Violine den gehörten Ton abgriff. Der Hals der Violine war getheilt und wurde nachträglich calibrirt. Dann wurde aus den Ablesungen die Schwingungszahl berechnet. Die Einstellungen wurden auf zwei Saiten vorgenommen, und zwar wurde auf der e-Saite auf den eine Octave tieferen Ton, auf der a-Saite auf den zwei Octaven tieferen Ton eingestellt. Es zeigte sich, dass die Methode äusserst empfindlich war. Weiterhin wurde grosse Sorgfalt darauf verwendet, den Ton der Pfeife, d. h. die Spannung im Kessel der Maschine constant zu halten und der Locomotive eine gleichförmige Geschwindigkeit zu geben. Dennoch nahm dieselbe im Anfang der Strecke stets noch beträchtlich zu. War die Locomotive in unmittelbarer Nähe, so wurde das Wärterhäuschen geschlossen, um das Ohr nicht abzustumpfen.

Die folgende Tabelle giebt eine Uebersicht der Resultate. Der Berechnung ist der Werth von Schröder van der Kolk [2]) für die Schallgeschwindigkeit zu Grunde gelegt; z bedeutet, dass die Geschwindigkeit auf den Beobachter zu, w dass sie vom Beobachter weg gerichtet ist; u, bedeutet die

1) Schon Buys Ballot hatte dies gelegentlich versucht, aber wieder aufgegeben, weil seiner Meinung nach der Ton nicht rein genug war.

2) H. W. Schröder van der Kolk, Ueber die Geschwindigkeit des Schalles. Pogg. Ann. **124**. p. 453—470 (1865).

Differenz zwischen der berechneten und beobachteten Schwingungszahl, u_2 die Differenz zwischen dem berechneten und beobachteten Tonunterschied des sich annähernden oder entfernenden tönenden Körpers.

Versuch	Richtung	Geschw.	Schwingungzahlen beob.	Schwingungzahlen berechn.	u_1	u_2
1	z	18.5	2089.0	2078.2	— 10.8	— 20.7
	w	18.8	1857.9	1867.8	+ 9.9	
2	z	19.3	2118.2	2111.8	— 6.4	— 17.3
	w	19.6	1878.1	1889.0	+ 10.9	
3	z	15.0	2092.9	2089.8	— 3.1	— 5.0
	w	15.8	1912.2	1914.1	+ 1.9	
4	z	19.5	2185.5	2192.2	+ 6.7	+ 12.3
	w	19.9	1964.7	1959.1	— 5.6	
5	z	7.75	1943.7	1934.4	— 9.3	— 17.7
	w		1836.4	1850.7	+ 8.4	
6	z	8.62	1943.7	1935.9	— 7.8	— 14.4
	w		1836.4	1843.0	+ 6.6	
7	z	7.58	1791.0	1789.5	— 1.5	— 1.2
	w		1714.1	1713.8.	— 0.3	
8	z	7.52	1652.0	1654.3	+ 1.7	+ 4.5
	w		1587.8	1585.0	— 2.8	

Die Differenzen liegen sämmtlich innerhalb eines Kommas (25 Schwingungen), jedoch zeigt sich ein Gang derselben insofern, als die Differenz zwischen dem Annäherungs- und dem Entfernungstone im Durchschnitt 7.4 Schwingungen zu gross gefunden ist. Misst man dieser Differenz Realität bei, so ergiebt sich ein wahrscheinlicher Fehler von $\pm$ 6,46 Schwingungen, im andern Falle von $\pm$ 7,36 Schwingungen. Vogel erörtert die Frage, worin jener constante Unterschied, den er für reell hält, seinen Grund haben könnte. Er findet, dass eine Windgeschwindigkeit von 10 m nur eine Differenz von 1 Schwingung herbeiführen konnte, und nimmt, da auch die Temperatur ohne Einfluss ist, an, dass sich während der Fahrt die Dampfspannung im Kessel ein wenig vermindert habe.

Sieht man von der kleinen constanten Differenz ab, so ergiebt sich übrigens eine Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Erfahrung, wie sie bei directer Messung kaum besser erwartet werden kann.[1])

368. Die Versuche von Buys Ballot und H. C. Vogel haben den Nachtheil, nur mit aussergewöhnlichen Hülfsmitteln ausführbar zu sein. Bei Experimenten im Laboratorium ist, wenigstens wenn es auf directe Beobachtung ankommt, überhaupt die gradlinige Bewegung nicht zu gebrauchen. Es liegt also nahe, sie durch die rotirende zu ersetzen. Fizeau[2]) war der erste,

1) Es ist bekannt, wie leicht man bei Eisenbahn- oder Radfahrten das Dopplersche Phänomen beobachten kann, so dass es fast verwunderlich ist, dass die Erscheinung so lange der Aufmerksamkeit entgehen konnte.

2) H. Fizeau, Des effets du mouvement sur le ton des vibrations sonores et sur la longueur d'ondes des rayons de lumière. Ann. chim. et phys. (4) **19.** p. 211—221 (1870). Man vergl. § 374.

der mit Erfolg diesen Weg einschlug. Er bediente sich dabei der in Fig. 35 angedeuteten Vorrichtung, die eine Art Umkehrung des Savartschen Rades darstellt. Ein Schnurlauf setzt ein Rad in schnelle Rotation, das an einem Arm befestigt ein Kartenblatt trägt. Dies letztere schlägt bei A und A_1 an einige in gleichem Abstande angebrachte Zähne an. Fizeau benutzte ein Rad von 0.5 m Radius und Bogen von 20^0, die 5 Zähne trugen. Stellt man sich nun vor den Apparat, so hört man abwechselnd zwei Töne von verschiedener Höhe. Auch macht schon Fizeau darauf aufmerksam, dass das Experiment nur dann gelingt, wenn man allein die directen Töne auffängt und sich so stellt, dass man von den reflectirten nicht erreicht wird.

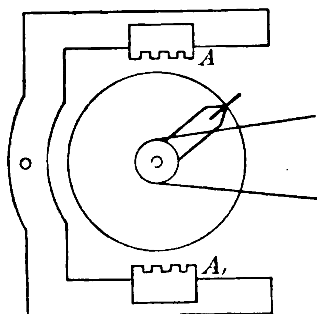


Fig. 35.

Denn da diese eine durchaus andere Schwingungszahl haben, verwirrt sich die Erscheinung, und es entsteht ein verworrenes Geräusch. Wir werden sehen, dass diese Vorsichtsmaassregel bei allen Versuchen mit rotirenden Apparaten wichtig ist. Die folgende Tabelle giebt eine Uebersicht über die zur Erreichung bestimmter Tonintervalle nothwendigen Geschwindigkeiten in Metern.

halber Ton	10,97 m sec.$^{-1}$
grosser Ton	20,00 „ „
kleine Terz	30,90 „ „
grosse Terz	37,8 „ „
Quart	48,6 „ „
Quint	68,0 „ „
Sext	85,0 „ „
Septime	103,5 „ „
Octave	113,3 „ „

Fizeau gelangte bis zur grossen Terz, indem er ein Kartenblatt als Zunge benutzte.

Mach[1]) stellte zunächst Versuche mit durchbohrten Spitzkugeln an, die vorbeigeschossen wurden, und deren pfeifendes Geräusch im Augenblicke des Vorbeifliegens in der That plötzlich aus der Höhe in die Tiefe fiel. Dann construirte er eine im Princip mit dem Apparat von Fizeau identische Vorrichtung, deren Anordnung aus Fig. 36 ersichtlich ist. a a sind Rollen, über welche eine

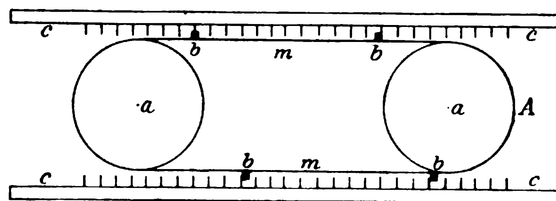


Fig. 36.

1) E. Mach, Ueber die Aenderung des Tones und der Farbe durch Bewegung. Wien. Ber. **41**, II. p. 543—560 (1861). — Pogg. Ann. **112**. p. 58—76 (1861). — Beiträge zur Dopplerschen Theorie der Ton- und Farbenänderung durch Bewegung. Prag 1874 bei Calwe. p. 11—14.

Gurte m m gespannt ist, die 4 Stifte b trägt. Werden die Rollen in Rotation versetzt, so schlagen die Stifte an den Zähnen der Stangen c c an. Man müsste also von A her zwei Töne hören. Es gelang jedoch Mach nicht, mit der beschriebenen Vorrichtung diesen Erfolg zu erreichen, da sich die Rollen nicht in genügend schnelle Rotation versetzen liessen.

369. Einen wesentlichen Fortschritt bedeutet daher die Ersetzung der rotirenden Zunge durch ein rotirendes Pfeifchen. Fig. 37 deutet den Apparat an, mit dem Mach schliesslich die gewünschten Erfolge erzielte. CC′ sind Träger, in die bei B und B′ eine Axe eingelassen ist, die bei D durch eine Schnur in schnelle Rotation versetzt werden kann. Bei B′ befindet sich eine Stopfbüchse. Die Axe trägt die 6 Fuss lange Stange AA, die ebenso wie die Axe der Länge nach durchbohrt ist und bei GF ein kleines Schnarrpfeifchen[1]) trägt. Von dem Blasebalg H aus kann comprimirte Luft durch das Rohr E und die Bohrung der Stange in das Pfeifchen geblasen werden. Endlich ist an der Leitung E noch ein am Ende mit einer Membran verschlossener Schlauch L angeschlossen. K ist ein elastisches Blättchen, das durch den mit der Stange AA verbundenen Stift J angeschlagen wird und dazu dient, die Zahl der Umläufe der Stange zu bestimmen. Wird Drehbank und Blasebalg in Thätigkeit versetzt, so hört man bei passender Stellung Schwebungen des Tones und zwar den höheren Ton beim Herankommen, den tieferen beim Entfernen der Pfeife. Stellt man sich in die Rotationsaxe und horcht etwa bei L, so hört man einen vollkommen constanten Ton. Dieser letztere Versuch illustrirt zugleich das von Petzval aufgestellte „Princip der Erhaltung der Schwingungsdauer“, indem er zeigt, dass die Tonhöhe auch von einer ziemlich bedeutenden Strömungsgeschwindigkeit des Mediums unabhängig ist.

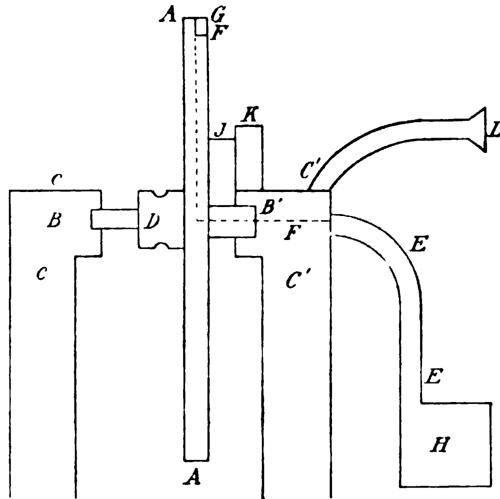


Fig. 37.

370. Für das Gelingen des Machschen[2]) Versuches ist es ebenso wie bei dem Versuche von Fizeau äusserst wichtig, das Ohr vor den reflectirten Schallwellen zu sichern. Experimentirt man im Zimmer, und bringt man das Ohr nahe an die Bahn des Pfeifchens, so überwiegt allerdings der directe Ton;

1) Ein gewöhnliches Stimm-A, wie es bei Orchestern gebraucht wird. — Bei schneller Rotation spricht das Pfeifchen infolge der Centrifugalkraft von selbst an.

2) E. Mach, Ueber die Aenderung des Tones und der Farbe durch Bewegung. Pogg. Ann. **116**. p. 333—338 (1861).

allein die grösste Tonänderung spielt sich dann in sehr kurzer Zeit ab. Geht man aber in grössere Entfernung, so verwirrt sich der directe Ton mit den reflectirten Wellen. Die Rechnung zeigt, dass man z. B. in einem ellipsoidischen Raume zugleich den höchsten und tiefsten Ton hört, den die Pfeife nach Doppler giebt und zwar beide Töne mit abnehmender Intensität. Dies ergiebt eine scharfe unreine Klangfarbe, so dass der Versuch rein nur im Freien auf einem mit Nachhall nicht behafteten Felde angestellt werden kann. Allein auch hier spielt die vom Erdboden herrührende Reflexion eine grosse Rolle. Man kann, wie Mach zeigt [1]), ihren Einfluss eliminiren, wenn man 1. die Schallquelle so nahe wie möglich an den Boden bringt und 2. sie parallel demselben bewegt. Die Bedingung 2. ist unerlässlich.

Ein unter diesen Vorsichtsmaassregeln von Mach mit den einfachsten Mitteln im Freien vorgenommener Versuch lieferte Resultate von überraschender Genauigkeit. Eine Holzleiste von 3,86 m Länge war durchbohrt und trug senkrecht zu ihrer Längsrichtung ein Stück Messingrohr, das in eine Stahlspitze auslief; in das Ende der Holzleiste konnte ein Zungenpfeifchen gesteckt werden. Die Messingröhre war seitlich durchbohrt und steckte in einem weiteren Rohre, das mit einem Gummischlauche verbunden war, durch den die Pfeife angeblasen werden konnte. Das Ganze war auf dem Dreifuss eines photographischen Apparates horizontal befestigt und wurde mit den Händen in Rotation versetzt durch taktmässiges Anschlagen.

Wurde ein Pfeifchen eingesteckt, so hörte man einen auf- und absteigen- Ton. Zwei Pfeifchen gaben starke und rasche Schwebungen. Endlich nahm Mach auch eine quantitative Bestimmung des Verhältnisses der Schwingungszahlen der beiden extremen Töne vor, indem er, ähnlich wie Vogel, den gehörten Ton auf einer Violine aufsuchte, deren Griffbrett mit einer Theilung versehen war. Es ergaben sich bei einer Rotationsdauer von 0,6 bis 0,73 Sec. die folgenden Zahlen

$\frac{n}{n_1}$ beobachtet.	$\frac{n}{n_1}$ berechnet.
1.042	1.051
1.051	1.051
1.060	1.056
1.047	1.047
1.054	1.049
1,054	1.049
Mittel 1.051	1.050

Die Mittel aller Messungen und berechneten Schwingungszahlen stimmen also in überraschender Weise überein, zumal wenn man die einfachen Hülfsmittel bedenkt.

An dieser Stelle ist noch eine Abänderung zu erwähnen, die van

1) E. Mach, Neue Versuche zur Prüfung der Dopplerschen Theorie der Ton- und Farbänderung durch Bewegung. Wien. Ber. 77, II. p. 299—310 (1878).

Gulik[1]) an dem Machschen Versuche vorgenommen hat. Er benutzt mehrere Pfeifen, die um eine gemeinsame Axe rotiren. Die Axe trägt zwei diametral einander gegenüber gelegene Oeffnungen, durch die die Luft in die Pfeifen eintreten kann und zwar nur in dem Augenblicke, wo das innere Ende einer Pfeife einer Oeffnung der ruhenden Axe gerade gegenüber steht. So hört man nur die beiden extremen Töne und zwar gleichzeitig.

371. Während die bisher genannten Versuche alle darauf ausgehen, eine Tonänderung nach dem Dopplerschen Princip direct nachzuweisen und zu messen, benutzt eine zweite Reihe von Anordnungen entweder die Schwebungen, die in Folge einer Bewegung eintreten, oder die Wirkung auf einen anderen schwingungsfähigen Körper, wie z. B. eine Stimmgabel oder eine empfindliche Flamme.

R. König[2]) war der erste, der Versuche dieser Art anstellte. Benutzt man z. B. zwei Gabeln, die 508 resp. 512 Schwingungen geben, so erhält man 4 Stösse, wenn beide Gabeln ruhen. Nähert man dagegen etwa die tiefere Gabel dem Ohre des ruhenden Beobachters, so scheint sie einen höheren Ton zu geben, und man hört weniger Schwebungen. Bei einer Geschwindigkeit z. B. von einer Wellenlänge = 65 cm sec. $^{-1}$ erscheint die Schwingungszahl schon um eine Schwingung vermehrt, die Zahl der Schwebungen folglich um eine vermindert. Umgekehrt ist es bei der entgegengesetzten Bewegung, und es genügt sogar schon, eine Stimmgabel in der Hand zu halten und hin- und her zu bewegen, während man mit den Augen einem Secundenpendel folgt. Man hört dann nach einiger Uebung abwechselnd 3 oder 5 Stösse in der Secunde.

Der doppelte Effect wird erhalten, wenn beide Gabeln ruhen, und der Beobachter sich von einer zur anderen bewegt. Dies lässt sich ausführen, indem man einen Resonator zwischen den beiden Gabeln hin und her bewegt, der mit dem Ohre durch einen Schlauch verbunden ist.

Endlich ist es gar nicht einmal nöthig, zwei Gabeln anzuwenden. Stellt man sich z. B. vor eine den Schall reflectirende Wand und bewegt entweder das Ohr zwischen dieser und einer fest aufgestellten Stimmgabel, oder umgekehrt die Gabel gegen den ruhenden Beobachter, so vernimmt man Schwebungen, in Folge der reflectirten Wellen, die man betrachten kann als herrührend von dem acustischen Spiegelbild der Gabel.

---

1) D. van Gulik, Zur Demonstration des Dopplerschen Principes. Zs. f. Unterr. **14.** p. 288—290 (1901).

2) R. König, Catalogue des appareils d'acoustique. Paris 1865*. Wörtlich citirt bei A. M. Mayer, Mittheilung über Dr. S. Radaus Bemerkungen über den Einfluss der Bewegung der Tonquelle auf die Höhe des Tones. Carls Rep. **8.** p. 191—194 (1872). Vergl. auch E. Ketteler, Astronomische Undulationstheorie oder die Lehre von der Aberration des Lichtes. Bonn 1873 bei Neusser. p. 25—27. — Pisco, Die neueren Apparate der Acustik. Wien 1865*. — R. Radau, L'acoustique ou les phénomènes du son. Paris 1867*. p. 283—285. — R. Radau, Bemerkungen über den Einfluss der Bewegung der Tonquelle auf die Höhe des Tones. Carls Rep. **8.** p. 46—48 (1872).

Ketteler[1]) giebt eine Berechnung der Zahl der in einer Secunde vernommenen Stösse und findet, wenn n_1 und n_2 die Schwingungszahlen der beiden Stimmgabeln und a_1 und a_2 ihre Geschwindigkeiten bedeutet,

$$\nu = n_1 - n_2 + n \frac{a_1 - a_2}{V}$$

als Ausdruck für die Zahl der Schwebungen; n ist das Mittel der beiden durch die Bewegung geänderten Schwingungszahlen.

Uebrigens muss man auch bei den Versuchen mit bewegten Gabeln die Reflexe von den Zimmerwänden zu vermeiden suchen; denn dieselben stellen ihrerseits bewegte Gabeln dar, deren jede für sich Schwebungen erzeugt, und so die Erscheinungen verwirrt.

372. Ein ähnliches Verfahren wie König gab dann unabhängig von diesem A. M. Mayer[2]) an. Er benutzt drei Stimmgabeln. Zwei von ihnen sind in möglichst vollkommene Consonanz gebracht, während die dritte zwei Schwingungen mehr und die vierte zwei Schwingungen weniger giebt. Alle Gabeln sind auf Resonanzkasten angebracht. Sobald zwei von ihnen unisono gestimmt sind, bringt die eine die andere durch Resonanz zum Mittönen wenn sie erregt wird. Als Criterium des Mitschwingens benutzte Mayer kleine mit Firniss überzogene und möglichst gerundete Korkkugeln, die an einem Coconfaden so aufgehängt waren, dass sie die Gabeln eben berührten. Ihr Bild wurde auf einen Schirm projicirt. Sobald die Gabel erregt wird, springt die Kugel ab. Der Versuch gelingt auf relativ weite Entfernungen. Man kann nun die Experimente auf zweierlei Weise ausführen. Entweder man bringt je ein Paar verstimmte Gabeln durch passende Bewegung der einen zur Consonanz oder man stört das Unisono zweier in Resonanz befindlichen Gabeln, indem man eine bewegt. In der That gelingen alle Versuche, deren Variationen ohne Weiteres einleuchten. Nimmt man z. B. von den beiden unisono schwingenden Gabeln die eine in die Hand, regt sie an und geht auf die ruhende zu, so spricht diese erst in dem Augenblicke an, wo man stillsteht. Das Umgekehrte tritt ein, wenn man die zu tief gestimmte Gabel nimmt.

373. Quantitative Messungen nach der Methode R. Königs hat Schüngel[3]) angestellt. Er benutzte zwei Gabeln von 508 und 512 Schwingungen. Eine von ihnen befand sich auf einem kleinen Wagen, der von einer Schnur gezogen war, die um eine Rolle lief, die durch ein schweres Schwungrad in möglichst gleichförmige Rotation versetzt war. Die Bewegung des Wagens wurde durch einen Electromagneten eingeleitet oder unterbrochen. Derselbe Stromschlüssel,

1) E. Ketteler, Astronomische Undulationstheorie u. s. w. Bonn 1873. p. 26—26.

2) A. M. Mayer, Acustische Versuche zum Erweise, dass die Wellenlänge eines sich fortbewegenden schwingenden Körpers verschieden ist von derjenigen, welche derselbe vibrirende Körper ohne Ortsveränderung hervorbringt. Pogg. Ann. **146**. p. 110—115 (1872). — Carls Rep. **8**. p. 128—152 (1872). — Phil. Mag. (4) **32**. p. 278—281 (1872).

3) Schüngel, Ueber Aenderung der Tonhöhe durch Ortsveränderung der Schallquelle und eine darauf gegründete Bestimmung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles. Pogg. Ann. **150**. p. 356—368 (1873).

der den Magneten einschaltete, setzte auch einen Telegraphenapparat in Thätigkeit, auf dessen Papierstreifen die Dauer des Versuches durch eine continuirliche Linie bezeichnet war. Auf demselben Papier wurde, ebenfalls mit Hülfe eines Electromagneten, die Zeit in Form von Secundenpunkten durch ein Secundenpendel aufgezeichnet. Im Moment, wo eine Schwebung der ruhenden Gabeln ein Maximum erreichte, wurde der Strom geschlossen nnd nach Abzählen von 9 Schwebungen wieder unterbrochen. Trotz der subjectiven Schwierigkeiten der Beobachtungen ist, wie die folgenden Zahlen zeigen, die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung sehr gut. Die Schallgeschwindigkeit ist berechnet nach Schröder van der Kolk; a ist die Geschwindigkeit der Gabel, s die Zahl der gemessenen Schwebungen, n^1 die mit Hülfe der Schwebungen, n_1 die mit Hülfe der Dopplerschen Formel $n = n_1 \frac{v}{v-a}$ berechnete Schwingungszahl, d ihre Differenz.

$n = 508$; $v = 342{,}21$ m

a	s	n^1	n_1	d
0.90	2.8	509.2	509.3	0.1
0.90	2.6	509.4	509.3	0.1
0.93	2.6	509.4	509.4	0.0
0.94	2.6	509.4	509.4	0.0
0.94	2.6	509.4	509.4	0.0
1.01	2.5	509.5	509.5	0.0
1.01	2.5	509.5	509.5	0.0
1.04	2.4	509.6	509.5	0.1
1.05	2.3	509.7	509.6	0.1
1.10	2.4	509.6	509.6	0.0
1.11	2.3	509.7	509.7	0.0

u. s. w.

374. Endlich ist noch eine von Mach[1]) angegebene Methode zu nennen, die die Veränderung der Wellenlänge nach dem Dopplerschen Princip stroboscopisch sichtbar macht. Von dem Windkasten einer Sirene geht ein Seitenrohr ab und endigt in einer Kapsel, welche mit einer Membran überspannt ist. Auf letzterer ist ein Holzstiftchen angeleimt, das ins Mitschwingen geräth wenn die Sirene ertönt. Man berührt nun mit dem Holzstiftchen die Oberfläche eines möglichst grossen Quecksilberbassins und betrachtet sie durch eine mit der Sirene im selben Rythmus sich drehende stroboscopische Scheibe. Am bequemsten geht dies mit der von Mach angegebenen Sirene für stroboscopische Selbstregulirung[2]). Ruht jetzt der Stift, so erscheinen die Wellen als concentrische Kreise, bewegt man ihn jedoch, so drängen sich die Kreise in der Bewegungsrichtung zusammen. Mach findet, dass recht tiefe Töne, die an der Grenze der Hörbarkeit liegen, die Erscheinung am schönsten zeigen.

1) E. Mach, Neue Versuche u. s. w. Wien. Ber. **77**, II. p. 306—507 (1878).

2) E. Mach, Optisch-acustische Versuche. Die spectrale und stroboscopische Untersuchung tönender Körper. Prag bei Calwe 1872, p. 69.

II. Optische Versuche.

375. Mach hat die Ansicht ausgesprochen[1]), dass es eines optischen Beweises für das Dopplersche Princip eigentlich gar nicht bedürfe. Denn einmal seien unsere thatsächlichen Kenntnisse über das Licht in den Punkten: 1. zeitliche Fortpflanzung, 2. räumliche und zeitliche Periodicität, 3. Seitlichkeit, 4. algebraische Summirbarkeit der Lichtprocesse, gegeben und aus ihnen folge mit Nothwendigkeit, dass das Dopplersche Princip in derselben Weise auf optische und auf acustische Versuche anwendbar sein müsse. Dann aber sei das folgende, längst bekannte Experiment schon ein hinreichender Beweis für die Gültigkeit des Dopplerschen Princips. Es seien A und B zwei cohärente Lichtquellen, z. B. optische Bilder derselben Lichtquelle. Der Durchschnittspunkt der beiden Bogen entspreche dem mittleren Interferenzstreifen. Sind nun die Entfernungen hinreichend gross und bewegt sich B nach B′ hin, so wandert das Streifensystem nach rechts. Behält man also denselben Punkt im Auge, so erscheinen nach und nach Streifen, welche immer grösseren Verspätungen des B-Lichts gegen das A-Licht entsprechen. Da nun das A-Licht unverändert geblieben ist, so muss sich, weil der Phasenunterschied beständig sich verändert hat, auch die Schwingungsdauer des B-Lichtes im Beobachtungspunkte geändert und zwar vergrössert haben. In der That stellt dieser Versuch das optische Analogon zu den Königschen Versuchen dar und ist in demselben Maasse auf optischem wie dieser auf acustischem Gebiete beweisend. Dennoch vermisst man ungern einen directen optischen Beweis, der es gestatten würde, die auf astronomischem Gebiete beobachteten Erscheinungen und die Vorgänge im Laboratorium unmittelbar in Parallele zu setzen.

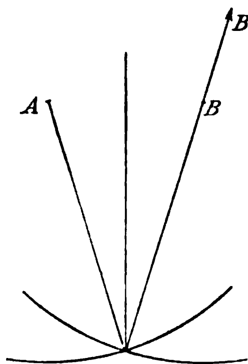


Fig. 38.

376. Diesem Mangel hat Belopolski[2]) abgeholfen. Der Gedankengang seiner Versuche knüpft an den in § 354 behandelten Satz an, dass auch mit der Reflexion an einem Spiegel ein Aenderung der Wellenlänge verknüpft ist. Lässt man somit das Licht wiederholt an schnell bewegten Spiegeln reflectiren, so muss sich eine Linienverschiebung nach dem Dopplerschen Princip einstellen. Nimmt man also zwei Spiegelsysteme von n mit einander verbundenen Spiegeln, etwa in der Art des in Figur 39 angedeuteten, wo das Licht von H kommt und an vier auf rotirenden Rollen befestigten Spiegeln zum Spectrometer Sp. hin reflectirt wird, so erhält man, wenn a_1 die Geschwindigkeit des einen Systemes, a_2 die des anderen, und φ und ψ die Winkel zwischen der Bewegungs- und Strahlrichtung sind, nach n Reflexionen

1) E. Mach, Beiträge zur Dopplerschen Theorie der Ton- und Farbänderungen durch Bewegung. Prag 1874 bei E. Calwe. p. 34. — Neue Versuche zur Prüfung der Dopplerschen Theorie der Ton- und Farbänderungen durch Bewegung. Wien. Ber. **77**, II. p. 289—310 (1878).

2) A. Belopolski, Ein Project zur Reproduction der Verschiebung der Spectrallinien bewegter Lichtquellen. Astron. Nachr. **137**. p. 33—35 (1895).

$$\lambda_n = \lambda_0 \left(1 \pm \frac{a_1}{v} \cos \psi_1\right) \left(1 \pm \frac{a_2}{v} \cos \varphi_1\right) \left(1 \pm \frac{a_1}{v} \cos \psi_2\right) \text{ u. s. w.}$$

Bei Vernachlässigung der Glieder zweiter Ordnung wird dies

$$\lambda_n - \lambda_0 = \pm \lambda_0 \left\{ \frac{a_1 \Sigma \cos \psi + a_2 \Sigma \cos \varphi}{v} \right\}$$

oder wenn p die Anzahl der Spiegel des einen Systemes, q die des anderen, und wenn die Winkel φ und ψ klein sind:

$$\lambda_n - \lambda_0 = \pm \lambda_0 \frac{p a_1 + q a_2}{v},$$

Man würde also auch mit mässigen Werthen von a_1 und a_2 schon durch Steigerung von p und q erhebliche Wellenlängen-Differenzen hervorbringen können.

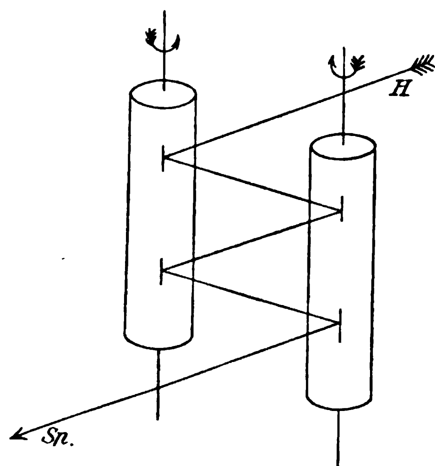


Fig. 39.

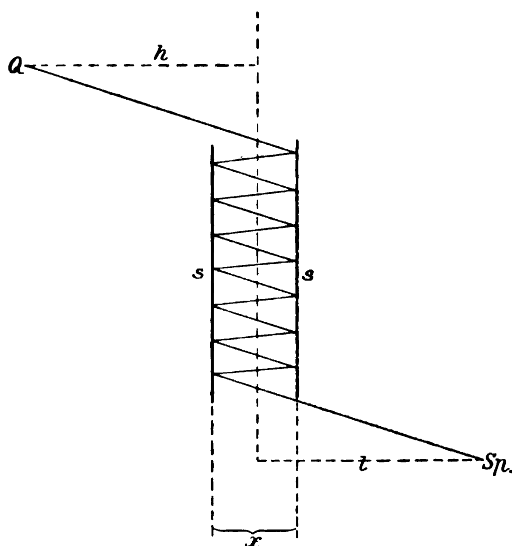


Fig. 40.

377. Nach zahlreichen Versuchen findet Belopolski[1]) jedoch einen zweckmässigeren Weg, um die Zahl der Reflexionen zu vermehren, indem er diese nun nicht mehr an mehreren Spiegeln, sondern an einem einzigen Spiegelpaar vor sich gehen lässt. In Figur 40 bedeuten s s zwei parallele Spiegel, die sich parallel sich selbst bewegen. Das Licht kommt von Q und gelangt, nachdem es in der angegebenen Weise reflectirt worden ist, in den Spalt Sp des Spectrometers. Nennen wir nun den Abstand der beiden Spiegel x, den Abstand der Quelle von einer mitten zwischen den Spiegeln s s diesen parallel gezogenen Ebene h und den entsprechenden Abstand von Sp von der Ebene l, so wird, wenn n Reflexionen stattfinden, der optische Weg angenähert

$$L = h + 2nx + l,$$

1) A. Belopolski, On an apparatus for the laboratory demonstration of the Doppler-Fizeau principle. Astrophys. J. 13. p. 15—24 (1901).

also
$$\frac{\partial L}{\partial t} = 2n \frac{\partial x}{\partial t},$$
somit nach § 353
$$\lambda_1 = \lambda_0 \left(1 \mp \frac{2n}{v} \frac{\partial x}{\partial t}\right) = \lambda_0 \left(1 \mp \frac{2n}{v} a\right),$$
wenn a die Spiegelgeschwindigkeit bedeutet.

Kann der Incidenzwinkel φ nicht vernachlässigt werden, so erhält man auf genau dieselbe Weise, da sich die Spiegel in der Richtung ihrer Normalen bewegen,
$$\lambda_1 = \lambda_0 \left(1 \mp \frac{2n}{v} a \cos \varphi\right).$$

378. Die Realisirung der vorausgesetzten Anordnung erreicht Belopolski dadurch, dass er die Spiegel an zwei leichten Aluminium-Rädern anbringt, wie es in Figur 41 angedeutet ist. Die Spiegel waren 20 × 105 × 3 mm gross, während die Räder einen Durchmesser von 270 mm hatten; getrieben wurden sie durch 2 Paare von Electromotoren, auf deren gemeinsamer Axe je ein Rad sass. Durch massiven Bau der Untersätze und Beschwerung mit Gewichten, wurde der Einfluss der Erschütterungen zu eliminiren gesucht. Als Lichtquelle diente die Sonne; durch einen Heliostaten wurde das Licht auf einen Spalt von 10 × 20 mm vor dem ersten Spiegel geworfen; zur Untersuchung des reflectirten Lichtes diente ein grosser Prismenspectrograph. Der Kollimator hatte 1.5 m Brennweite, die Camera 1.75 m. Der dispergirende Theil bestand aus drei Compoundprismen, die für $\lambda = 433$ in die Minimumstellung gebracht waren, sie befanden sich in einer Stahlbüchse. Der Spalt des Spectrographen stand etwa 1 m von dem letzten reflectirenden Spiegel. Mittelst eines Diaphragmas wurde geprüft, ob die Strahlen die Objective central durchsetzten. Vor dem Spalte befand sich endlich ein Condensor.

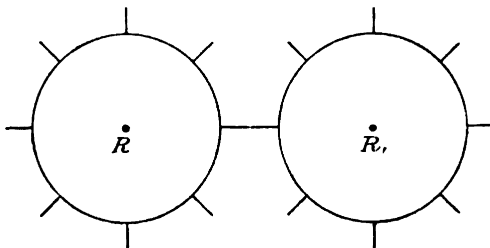


Fig. 41.

Eine Besonderheit hatte die Art der Spectralaufnahme. An der Camera, unmittelbar vor der Platte, befanden sich nämlich mehrere passend angeordnete Schieber, mittelst deren auf derselben Platte jedesmal 6 Aufnahmen neben einander gemacht werden konnten; nämlich in der Mitte zwei zu Beginn und am Schlusse gemachte Aufnahmen mit ruhenden Spiegeln, um die Unveränderlichkeit der Aufstellung während der Versuche zu prüfen, und an den Seiten oberhalb und unterhalb je zwei Spectra, die bei entgegengesetzter Rotationsrichtung aufgenommen waren, so dass die Verschiebung sich verdoppelt. Die Hauptschwierigkeit war die Schwäche des reflectirten Lichtes; da sich dieser Uebelstand namentlich im Violett bemerkbar machte, wurde in der Gegend zwischen $\lambda = 438$ bis $\lambda = 450$ photographirt. Aus den vorhandenen Linien wurde der Reductionsfactor zur Ermittelung der Wellenlängen berech-

net und ein mittlerer Werth desselben bei allen Platten benutzt. Belopolski glaubt, dass sein Apparat gestatten würde, Sterngeschwindigkeiten bis auf wenige Hundert Meter zu messen.

Die Lichtschwäche bewirkte nun, dass bei einer grösseren Zahl von Reflexionen sehr lange Expositionszeiten nöthig wurden. Bei achtmaliger Reflexion war für jedes Einzelspectrum eine Expositionszeit von mehr als einer Stunde nöthig, wenn die Spiegel sich bewegten, 2 Secunden, wenn sie ruhten. Während so langer Zeit ist es aber nur unter günstigen Umständen möglich, den Apparat vor Aenderungen durch Temperaturwechsel u. s. w. zu bewahren.

Belopolski begnügte sich daher schliesslich mit 6 Reflexionen, was einer Expositionszeit von 30 Min. entspricht. Die Zahl der Umläufe der Räder variirte zwischen 30 und 50 in der Secunde; entsprechend war die scheinbare Spiegelgeschwindigkeit zwischen 300 und 600 m pro Secunde. Durch die unvermeidlichen Ungleichmässigkeiten der letzteren haben die Linien der mit *bewegten* Rädern aufgenommenen Spectrogramme ein verwascheneres Aussehen, als die mit ruhendem Spiegel erhaltenen.

379. Die Ausmessung der auf diese Weise erhaltenen Photographien ergab nun in der That Linienverschiebungen, die den angewandten Rotationsgeschwindigkeiten entsprachen. Ein Beispiel mag die gefundenen Resultate *illustriren*. Links stehen die Ablesungen an dem mit ruhendem Spiegel am Schlusse angefertigten Vergleichsspectrum, rechts die an verschiedenen Linien der „Bewegungsspectra" einer Seite vorgenommenen Messungen. Dieselben sind gegeben in Umdrehungen einer Micrometerschraube; 33.86 Umdrehungen der letzteren entsprachen 30.61 A. E.; die Verschiebung ist gerechnet nach *dem* violetten Ende des Spectrums.

Vergleichsspectrum		Spectrum der rotirenden Spiegel.	
Linie Nr. 1	+ 0.002	Linie Nr. 1	— 0.007
2	+ 0.009	2	— 0.028
3	+ 0.003	3	— 0.009
4	+ 0.006	4	— 0.011
6	— 0.006	5	+ 0.009
Mittel	+ 0.003	6	+ 0.002
		7	+ 0.006
		8	— 0.0017
		9	— 0.010
		10	— 0.014
		Mittel	— 0.008

Als Differenz beider Mittel findet sich eine absolute Verschiebung von 0,011; dies entspricht einer Geschwindigkeit von 0.67 km, während die maximale Geschwindigkeit der Spiegel zu 0.78 km gemessen worden war.

Aehnlich sind die Resultate der übrigen Messungen, bei deren Beurheilung die äusserst delicate Natur des ganzen Versuches berücksichtigt sein

will. Man wird von diesem Gesichtspunkte aus die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung als eine sehr gute bezeichnen dürfen.

Die folgenden Zahlen sind die Endergebnisse der von Belopolski angestellten Versuche. Es wurde erhalten:

	Aus der Linienverschiebung:	Aus der Rotation:
1.	0.73 km sec.$^{-1}$	0.46—0.55 km sec.$^{-1}$
2.	0.67	0.50—0.60
3.	1.28	0.64—0.78
4.	0.67	0.64—0.78
5.	0.67	0.64—0.78
6.	0.67	0.64—0.78

Der wahrscheinliche Fehler jeder Geschwindigkeit beträgt $\pm$ 0.17 km.[1])

380. Das dritte Gebiet, auf dem eine experimentelle Prüfung des Dopplerschen Principes möglich ist, ist die Astrophysik. In der That liefert uns ja die Bewegung der Himmelskörper weit bedeutendere Geschwindigkeiten, als wir sie bisher im Laboratorium hervorbringen können und somit auch Dopplersche Verschiebungen von erheblicherem Betrage. Indes ist andererseits der Kreis der für eine directe Prüfung der Dopplerschen Theorie in Frage kommenden Objecte in Wahrheit sehr beschränkt, und umfasst streng genommen nur die grossen Planeten, den Mond, und allenfalls die Sonnenrotation, sowie besondere nicht vorhersehbare Fälle, wie den des Kometen des Jahres 1882. Es ist über die Resultate der hierhergehörigen Untersuchungen schon in den §§ 298, 299, 307 kurz berichtet worden. Genauer darauf einzugehen ist hier nicht der Ort, da die astrophysikalischen Anwendungen der Dopplerschen Theorie ein zu bedeutendes Eigeninteresse beanspruchen und im Zusammenhang der Spectroscopie der Himmelskörper dargestellt werden sollen.

Ein Gleiches gilt von den Methoden, Dopplersche Verschiebungen in — wie wir wohl ohne wesentliche Einschränkung sagen dürfen — Photographien nachzuweisen. Für Messungen an Spectren irdischer Lichtquellen sind dieselben bereits in Cap. VI Bd. I dargestellt. Die Verfahren, Verschiebungen in Sternspectrogrammen zu ermitteln. haben sich dagegen im innigen Zusammenhang mit dem speciellen Bau der astronomischen Instrumente und Spectralapparate entwickelt, und sind in erster Linie von diesen letzteren abhängig.

So nennen wir nur noch ihrer historischen Bedeutung wegen die von Zöllner[2]) angegebenen Reversionsspectroscope, die eigens zu dem Zweck con-

1) Belopolski setzt die Versuche fort.

2) F. Zöllner, Ueber ein neues Spectroscop nebst Beiträgen zur Spectralanalyse der Gestirne. Astron. Nachr. **74**. p. 305—317 (1869). — Ueber die spectroscopische Beobachtung der Sonne und ein neues Reversionsspectroscop. Pogg. Ann. **144**. p. 449—476 (1871). — Phil. Mag. (4) **43**. p. 47—52 (1872). — Ber. Sächs. Acad. **23**. p. 300—306 (1871). — Ueber das spectroscopische Reversionsfernrohr. Pogg. Ann. **147**. p. 617—623 (1871). — Carls. Rep. **8**. p. 330—335 (1872).

struirt waren, um Dopplersche Verschiebungen wahrzunehmen. Ihr Princip besteht darin, durch ein vor der einen Hälfte des Objectivs oder Oculars des Beobachtungsfernrohres angebrachtes rechtwinkliges Reflexionsprisma ein zweites, aber umgekehrt liegendes Bild des Spectrums zu erzeugen; die Linien des einen Spectrums dienen dann als Normalen des anderen. Bei Linienverschiebungen verschieben sich beide Systeme, aber nach entgegengesetzter Richtung, so dass man den doppelten Effect erhält. Je nachdem das umkehrende Prisma vor dem Ocular oder Objectiv angebracht war, unterschied Zöllner ein Reversionsocular oder Reversionsobjectiv. Im letzten Falle war noch das Objectiv in zwei senkrecht zur Schnittlinie bewegliche Hälften zerschnitten, durch deren Bewegung sich eine genaue Juxtaposition der beiden Spectren erreichen lässt. Ein practisches Interesse haben jedoch alle diese Apparate nicht mehr, da sie zu unzuverlässig und für die photographischen Methoden unbrauchbar sind.

KAPITEL VIII.

GESETZMÄSSIGKEITEN IN DEN SPECTREN.

381. Die ersten Entdecker der Thatsache, dass die Spectrallinien für jedes Element unveränderlich und characteristisch seien, wiesen darauf hin, dass man sie zu einer qualitativen chemischen Analyse benutzen könne. Auch Kirchhoff und Bunsen hatten kein weiteres Ziel im Auge und nannten daher das ganze Untersuchungsgebiet: Spectralanalyse.

Man kann nicht leugnen, dass die spectroscopischen Untersuchungen den in diesem Sinne an sie gestellten Anforderungen nur wenig entsprochen haben; in einer grossen Reihe von Fällen lassen sich freilich Emissions- oder Absorptionserscheinungen zur Erkennung bestimmter Elemente verwerthen, die Methoden sind auch nicht unbequem, vielfach sogar weit einfacher, als die chemischen, aber doch giebt es sehr wenige Chemiker, welche sie benutzen, wenn auch immer wieder von Zeit zu Zeit Vorschläge zu einer ausgiebigeren Verwerthung und zu neuen Methoden auftauchen, — um doch von andern nicht angewandt zu werden. So ist es gekommen, dass die spectroscopische Analyse nur noch in den Fällen fruchtbar angewandt wird, wo die chemische Analyse versagt, also vor Allem bei der Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der selbstleuchtenden Himmelskörper.

Wenn so die Spectralanalyse nicht ganz gehalten hat, was man von ihr erwartete, so hat andererseits die Spectroscopie namentlich im letzten Jahrzehnt, Ausblicke in ein ganz neues Forschungsgebiet eröffnet, welches ungleich wichtiger und fruchtbringender zu werden verspricht, als die blosse qualitative Analyse: einen Einblick in das Wesen, die Kräfte und Bewegungen der Atome oder ihrer Ladungen.

Es ist im dritten Kapitel ausführlich erörtert, dass wir in den Schwingungszahlen, welche den Linien irgend eines Spectrums entsprechen, die Schwingungszahlen des emittirenden Theilchens zu sehen haben, sei es, dass man als solches das Molecel oder das Atom, oder electrische Ladungen desselben betrachtet. Jedenfalls verhalten sich die Spectrallinien zu dem emittirenden Körper, wie die Töne zu dem schwingenden Körper, welcher sie erzeugt.

Die Schwingungen, deren ein Körper fähig ist, sind bedingt durch seine Dimensionen, seine Masse und durch die Kräfte, welche die Schwingungen erhalten; bei einer schwingenden Saite beispielsweise kommt die Länge, der Querschnitt, das specifische Gewicht, der Elasticitätsmodul in Betracht, und wenn diese Grössen gegeben sind, können wir den möglichen Grundton berechnen. Umgekehrt können wir eine der bedingenden Grössen aus den übrigen und der Ton-

höhe ermitteln. Ausser dem Grundton sind in allen Fällen noch sehr viele höhere Töne möglich, deren stärkeres oder schwächeres Auftreten wesentlich von der Art der Erregung der Schwingung abhängt. Für einige Fälle von schwingenden Körpern ist es gelungen, die Schwingungszahlen sämmtlicher möglichen Töne durch eine einzige Formel darzustellen; sie enthält eine Variable m, für welche die Reihe der ganzen Zahlen einzusetzen ist, wenn man die verschiedenen Schwingungszahlen erhalten will. Am vertrautesten sind uns solche Fälle, wo die möglichen Obertöne harmonisch zum Grundton sind, weil solche Fälle allein musicalisch brauchbar sind; allein das sind Fälle, die im Ganzen sehr selten sind, im Allgemeinen werden für einen beliebigen Körper die Obertöne stets unharmonisch sein.

Uebertragen wir diese Anschauungen auf die Spectrallinien, so werden wir hier zu erwarten haben, dass eine ganze Reihe von ihnen von ein und demselben schwingenden Theilchen erzeugt werden, dass sich somit eine ganze Reihe durch eine Formel zusammenfassen lasse. Diese Formel wird ausser der Variablen m noch Constanten enthalten, welche von den Dimensionen und der Masse der Atome und von ihren Kräften abhängen. Wir dürfen aber nicht erwarten, dass die Obertöne harmonische sind.

Die Wichtigkeit solcher Gleichungen für die Spectrallinien liegt besonders darin, dass sie die Grundlage für eine theoretische Erörterung der Bewegungen zu bilden haben werden, welche das Licht hervorrufen. Wenn es gelungen sein wird, eine solche Theorie aufzustellen, werden die Constanten der Gleichungen ihre einfache Erklärung finden müssen, und Aufschluss über den Bau der Atome und ihre Kräfte geben.

Neben dieser eminent wichtigen Bedeutung haben sie aber auch noch eine practische: da wir spectroscopisch reine Präparate von Elementen nicht herstellen können, unsere Spectra also immer mehr oder weniger durch Linien fremder Elemente verunreinigt sind, ist es recht häufig ausserordentlich schwer, eine Linie nach ihrem chemischen Ursprung zu deuten. Bei einer zusammengehörigen Gruppe aber, wie sie durch die Linien einer Gleichung dargestellt wird, ist das nicht mehr der Fall; sobald man daher die Zusammengehörigkeit einer Linie mit einer Serie, — so wollen wir die durch eine Formel zusammengefassten Linien nennen, — nachgewiesen hat, ist im Allgemeinen auch ihr chemischer Ursprung sicher gestellt.

Auch die chemischen Eigenschaften der verschiedenen Elemente werden bedingt durch dieselben Grössen, welche die möglichen Schwingungen bedingen. Dimensionen, Masse, Kräfte der Atome. Daraus folgt ohne Weiteres, dass chemisch verschiedene Atome auch verschiedene Serien oder verschiedene Spectra geben müssen, wie es die Erfahrung lehrt. Aber wir können noch einen weiteren Schluss ziehen: es ist bekannt, dass unter den Elementen einige sich in ihren Eigenschaften sehr viel näher stehen als andere, dass wir Gruppen von verwandten Elementen aufstellen können, wie es am einfachsten und übersichtlichsten in dem sogenannten natürlichen System der Elemente von Men-

delejeff und Lothar Meyer zum Ausdruck gebracht ist. Die einfachste Erklärung für diese Verwandtschaft liegt offenbar in der Annahme, dass bei diesen Elementen die die Eigenschaften bedingenden Grössen zwar gesetzmässig geändert, aber doch einander recht ähnlich sind, jedenfalls wesentlich ähnlicher, als bei den ferner stehenden Elementen. Daraus folgt dann sofort, dass auch die Spectra verwandter Elemente ähnlich gebaut sein müssen, und die Untersuchung wird zu Regeln führen, nach welchen sich innerhalb einer Gruppe von verwandten Elementen das Spectrum ändert, und zu Regeln für den Uebergang von einer Gruppe zur andern.

Für die spectroscopische Forschung ergiebt sich somit ausser der ersten Aufgabe, Serien zu finden, noch die zweite, Beziehungen zwischen den verschiedenen Spectren zu entdecken. Sind solche Beziehungen gefunden, so wird man zu prüfen haben, ob sich daraus schon jetzt, vor Aufstellung einer Theorie, Schlüsse über Zusammenhang der Constanten der Gleichungen und andern Naturconstanten der Elemente finden lassen.

Alle diese Fragen sind erörtert worden, in ihren Anfängen fast seit die Spectroscopie existirt, mit thatsächlichem Erfolg aber erst seit etwa 15 Jahren. Die bis jetzt gefundenen Resultate sollen in diesem Kapitel besprochen werden.[1])

Unter den Spectren unterscheiden wir die vollkommen verschiedenen Arten: Bandenspectra und Linienspectra. Bei ersteren, namentlich bei der Art derselben, welche als cannelirte Spectra bezeichnet werden, ist der gesetzmässige Bau in die Augen fallend, und es bedurfte nur etwas genauerer Messungen, um ihn nachzuweisen. Trotzdem sind diese Spectra bisher arg vernachlässigt worden im Vergleich zu den Linienspectren, und nur Deslandres hat Gesetze erhalten können, welche in erster Annäherung ihre Structur darstellen. Bei den Linienspectren dagegen, wo scheinbar völlige Willkür in der Lagerung der Linien herrscht, haben sich eine Anzahl wichtiger Gesetzmässigkeiten ergeben.

382. Wir wollen uns zuerst mit den Bandenspectren beschäftigen, vorher aber will ich einige frühe und verkehrte, ja gradezu sinnlose Veröffentlichungen auf diesem Gebiete abthun.

Es ist überhaupt hervorzuheben, dass es wohl kein anderes Gebiet der Physik giebt, wo so viel gesündigt worden ist, als auf diesem. Kritikloses Herumrechnen mit den Wellenlängen und Phantasie haben sich mitunter in unerträglicher Weise breit gemacht; sie wurden unterstützt durch die ungenaue Kenntniss der Spectra und der Wellenlängen, die den betreffenden Autoren immer den Ausweg liessen zu sagen, ihre berechneten, aber nicht existirenden Linien seien nur noch nicht beobachtet, oder die Messungen seien falsch. Den Gipfel in dieser Richtung hat Grünwald erreicht.

---

1) Vergleiche zu diesem Kapitel: J. R. Rydberg, La distribution des raies spectrales. Rapports présentés au congrès international de physique. Tome II, p. 200—224. Paris bei Gauthier-Villars, 1900.

Draper[1]) rechnet an Fraunhofers Messungen über die Wellenlänge der Hauptlinien des Sonnenspectrums herum; sie sind, wenn man von einer Potenz von 10 absieht, in Pariser Zollen:

A = 2660, B = 2541, C = 2422, D = 2175, E = 1945, F = 1794, G = 1587, H = 1464
119 238 485 715 866 1073 1196

In der unteren Zeile stehen die Differenzen zwischen A und den folgenden Werthen; sie verhalten sich angenähert wie 1 : 2 : 4 : 6 : 7 : 9 : 10. Ferner sagt Draper, die hellste Stelle des Spectrums befinde sich bei 2060; davon seien D und E gleich weit entfernt, ebenso G und B, H und A, nur F und C liegen unsymmetrisch. „Do not these observations lead us to conclude that the cause, whatever it may be, that produces these fixed lines is periodic in action?"

Auch nachdem Kirchhoff gezeigt hatte, dass die verschiedenen Sonnenlinien nichts mit einander zu thun haben, finden sich solche Zahlenspielereien an Fraunhoferschen Linien, z. B. von Ponton[2]) und von Peslin[3]); letzterer giebt z. B. an, es sei $(F)^2 = \frac{1}{2}(B)^2$; $(H)^2 = \frac{2}{3}(F)^2 = \frac{1}{3}(B)^2$, wenn wir mit den Buchstaben die Wellenlängen der betreffenden Linien bezeichnen, und Aehnliches mehr. Sogar noch im Jahr 1878 werden solche Versuche von Chase[4]) veröffentlicht: das Product aus der Masse des Jupiter und seinem Radiusvector sei 1.0153 mal so gross, als Masse mal Radius der Sonne; er nennt diese Verhältnisszahl n, und die Zahl 6 (n — 1) = a, und findet, dass, wenn man die Wellenlänge von A dividirt durch n + a, n + 2a ...., n + 10a, man mehr oder weniger genau Wellenlängen wichtiger Fraunhoferscher Linien erhält. Aehnliches findet er auch für einige Elemente.

ERSTER ABSCHNITT.

Structur der Bandenspectra.

383. Bevor ich die Resultate über Bandenspectra bespreche, soll zuerst die dabei anzuwendende Nomenclatur angegeben werden. Wenn man irgend ein cannellirtes Spectrum mit stärkerer Dispersion betrachtet, so sieht man, dass es aus einer Unzahl von Linien besteht, welche an einzelnen Stellen sehr nahe zusammenliegen, von diesen ausgehend aber sich immer weiter von einander entfernen. Eine solche Stelle nennen wir die Kante einer Bande, und sagen, die Bande läuft nach Roth oder nach Violett, je nachdem der Abstand der Linien nach Roth oder nach Violett hin grösser wird. Da bei geringer Dispersion oder auflösender Kraft die einzelnen Linien nicht getrennt sichtbar sind, erscheint

---

1) J. W. Draper, On the production of light by chemical action. Americ. J. (2) **5**. p. 159—172 (1848), auch Phil. Mag. (3) **32**. p. 100—114 (1848).

2) Mungo Ponton, On the law of the wave-length corresponding to certain points in the solar spectrum. Phil. Mag. (4) **19**. p. 437—443 (1860).

3) Peslin, Sur les raies du spectre solaire. C. R. **74**. p. 325—327 (1872).

4) Pliny Earle Chase, Results of wave interferences. Proc. Amer. Phil. Soc. **17**. p. 294—307 (1878). Siehe auch ebenda p. 98—112 (1877).

solches Band als abschattirter Streif, der an der Kante am hellsten ist; man sagt daher auch, Banden seien nach Roth oder nach Violett hin abschattirt.

Gewöhnlich legt sich auf ein solches Band in einigem Abstand von der Kante ein zweites, weiterhin ein drittes u. s. w. Band, die alle ihre eigene Kante haben, und es entsteht so eine Bandengruppe. Dabei findet man, dass die Abstände der Kanten in einer Gruppe wieder gesetzmässig sich ändern, und zwar im Allgemeinen in der Art, dass der Abstand zweier folgenden Kanten immer kleiner wird, so dass sie für sich ein Band zu bilden scheinen, welches aber in entgegengesetzter Richtung verläuft, als die einzelnen Banden. Auch besteht noch der Unterschied, dass in der wirklichen Bande die ersten Linien die hellsten sind, wenn wir aber die Kanten einer Gruppe als Bande auffassen wollten, ihre Kante die schwächste wäre, da in jeder Gruppe die erste Bande stärker als die zweite, diese stärker als die dritte u. s. w. ist. Solcher Bandengruppen giebt es nun in manchen Spectren eine ganze Anzahl, wobei gewöhnlich die Zahl der Kanten oder Banden, welche in jeder Gruppe vereinigt sind, regelmässig um eins abnimmt, wenn wir die Gruppen in der Richtung folgen lassen, in welcher die einzelnen Banden laufen. Gleichzeitig pflegt der Abstand der Gruppen, wenn man in derselben Richtung fortgeht, kleiner zu werden, so dass man die Gruppen zusammen als ein ähnliches Band auffassen könnte, wie die einzelne Gruppe es bildet.

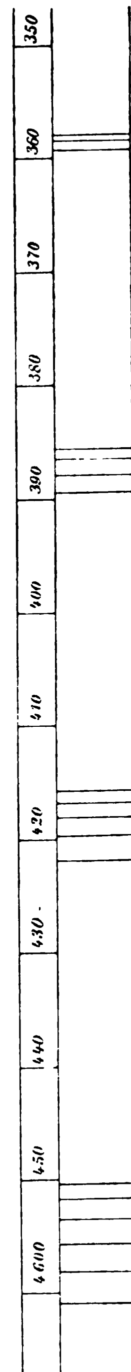


Fig. 42.

384. Ein besonders schönes und regelmässiges Beispiel dafür bietet das Spectrum des Cyans dar, welches vier solche Gruppen besitzt. Eine Skizze für die Lage der genauer bekannten Kanten giebt Fig. 42, doch ist es nicht unmöglich, dass die ersten Gruppen noch mehr Kanten besitzen, oder dass noch mehr Gruppen vorhergehen. Nach Angabe von Liveing und Dewar folgt noch eine Gruppe, die ich indessen nicht gefunden habe.

Die Wellenlängen der Kanten sind abgerundet:

1. Gruppe	Differ.	2. Gruppe	Differ.	3. Gruppe	Differ.	4. Gruppe	Differ.
4606	28	4216	19	3884	12	3590	4
4578	25	4197	16	3872	10	3586	2
4553	21	4181	13	3862	7	3584	
4532	17	4168	10	3855			
4515	13	4158					
4502							

Die Differenzen zwischen den ersten Kanten der Gruppen sind: 390, 332, 294.

Die Linien jeder Bande sind im Allgemeinen nicht einfach, sondern doppelt oder dreifach, oder besser gesagt, es geht von jeder Kante nicht eine Bande aus, sondern zwei oder drei, die nach etwas verschiedenen Gesetzen gebaut sind, so dass die entsprechenden Linien etwas näher oder ferner rücken, wenn man sich von der Kante entfernt. Gewöhnlich ist aber eine der Linienreihen überwiegend stark, so dass sie das Bild der Bande bestimmt.

Man ersieht aus dem bisher Gesagten, dass nur zwischen der ersten und zweiten Kante einer Bandengruppe das Bild ein einigermaassen klares ist, sich dann aber immer mehr verwirrt, je weiter man an das Ende der Gruppe geht, da immer mehr Linienreihen über einander fallen. Das macht die Entwirrung einer Bandengruppe und die Auffindung der Gesetze ihres Baues so schwierig, und verhindert häufig, weitere Kanten in einer Gruppe zu erkennen.

385. Thalén[1]) war der erste, der sich an einen Theil dieser Aufgabe machte, und zwar am Absorptionsspectrum des Joddampfes. Er hat sich nicht darauf eingelassen, die einzelnen Linien dieses Spectrums zu messen und das Gesetz für ihre Lagerung in einer Bande aufzusuchen, sondern er hat nur die Kanten zwischen den Wellenlängen 6843 und 5093 gemessen. Jedes Band ist nach Roth abschattirt. Thalén hat die Kanten in sieben Bandengruppen getheilt, die aber theilweise über einander fallen. Entgegen dem, was ich oben als das Gewöhnliche angab, wachsen in jeder Gruppe die Abstände, wenn man nach Roth hin geht, und werden die Gruppen schwächer in derselben Richtung. Wenn ich den schwedisch geschriebenen Text richtig verstehe, hat Thalén vergebens gesucht, die Kanten jeder Gruppe durch eine arithmetische oder geometrische Serie darzustellen. Am besten, aber auch nicht genügend, passte eine Gleichung:

$$\log \lambda_n = \log \lambda_0 + \frac{a\,n}{b - n},$$

wo λ_0 die Wellenlänge der ersten Kante, λ_n die der n^{ten}, und a und b zwei empirisch zu bestimmende Constanten bedeuten.

In demselben Jahre untersucht Lecoq[2]) das Bandenspectrum des Stickstoffs; er glaubt schliessen zu sollen, dass die Kanten der Banden zwei Gruppen bilden, welche den dritten und vierten harmonischen Oberton einer Grundschwingung darstellen, trotzdem die so berechneten Zahlen mit seinen Messungen sehr schlecht übereinstimmen, auch etwa nur die Hälfte der berechneten Zahlen sich unter den beobachteten vorfinden.

Mit dieser Arbeit beginnt der unglückliche Versuch, die Zahlenverhältnisse unter den Spectrallinien als harmonische Verhältnisse hinzustellen; dieses verkehrte Bemühen hat sehr lange angehalten und ist wohl die Hauptschuld gewesen, dass man für die Linienspectra nicht schon sehr viel früher Gesetzmässigkeiten aufgefunden hat.

1) R. Thalén, Jodgasens Absorptionsspectrum. Kgl. Sv. Vetensk. Akad. Handl. 8. Nr. 3, 1869.

2) Lecoq de Boisbaudran, C. R. **69**. p. 694—700 (1869).

Auch Stoney[1]) verwendet das Bandenspectrum des N; er meint, sämmtliche 35 Linien, die Plücker in einer der blauen Banden gesehen hat, darstellen zu können als harmonische Obertöne derselben Grundschwingung; sie bilden den 1960. bis zum 1995. Oberton der Wellenlänge 8937600 A. E. Ganz abgesehen davon, dass die Zahlen schlecht stimmen, übersieht man leicht, dass der Nachweis gar nichts besagen will, wenn die Ordnungszahlen der Obertöne so hoch werden; man kann natürlich alle beliebigen Zahlen als harmonische Obertöne eines Grundtones darstellen, wenn die Ordnungszahlen beliebig hoch genommen werden können. Stoney sucht das Auftreten harmonischer Beziehungen auch theoretisch zu begründen, indem er sagt, die Bewegung in einem Molecel, welche das Licht bedinge, lasse sich immer nach dem Fourierschen Satze in harmonische Sinusschwingungen zerlegen. Seien alle Oberschwingungen sichtbar, so hätten wir ein Bandenspectrum, wenn nur einzelne, so ein Linienspectrum.

Einen Vortheil bringt aber diese falsche Betrachtung doch mit sich: Stoney macht darauf aufmerksam, dass es viel zweckmässiger sein müsse, Schwingungszahlen zu nehmen, wenn man nach Gesetzmässigkeiten suche, als Wellenlängen. Das hat sich später durchaus bestätigt.

Kurz darauf beobachtet Stoney mit Reynolds[2]) gemeinsam das Absorptionsspectrum des braunen Dampfes von Chlorchromsäure; sie sehen 106 Absorptionsstreifen, von denen sie je den 3. bis 5., im Ganzen 31 messen und als den 628. bis 733. harmonischen Oberton einer Schwingung darstellen. Cornu[3]) bestreitet allerdings sofort die Richtigkeit, die Structur sei viel verwickelter, es seien mehrere Gruppen über einander gelagert. Das zeigen in der That ohne Weiteres die verschiedenen Intensitäten der sich folgenden Streifen; aber Stoney und Reynolds suchen sie durch complicirte Hypothesen zu erklären, nach denen sich der emittirende Körper etwa so bewegen soll, wie ein mit dem Bogen angestrichener Punkt einer Violinsaite, welcher $\frac{2}{5}$ vom Ende der Saite entfernt ist, sich nach Helmholtz bewegt.

Meeze[4]) meint, eine Wasserstoffflamme sei unsichtbar, nicht weil keine festen Theile darin seien, sondern weil die Schwingungszahlen nicht passend für die Empfindlichkeit des Auges seien. Die Schwingungen seien ultrarothe und ultraviolette, die Octave der ersteren, entstanden durch grosse Amplitüde des Lichtäthers. Das ist natürlich alles falsch.

1) G. J. Stoney, On the cause of the interrupted spectra of gases. Rep. Brit. Ass. 1870, Not. & Abstr. p. 41—43, auch Phil. Mag. (4) **41**. p. 291—296 (1871). — On the advantage of referring the position of lines in the spectrum to a scale of wave-numbers. Rep. Brit. Ass. 1871, Not. & Abstr. p. 42—43.

2) G. J. Stoney and J. E. Reynolds, On the absorption spectrum of chlorochromic anhydride. Phil. Mag. (4) **42**. p. 41—52 (1871). Dasselbe im Auszug wiederholt: Rep. Brit. Ass. 1878, p. 343.

3) A. Cornu, J. de phys. 1. p. 63—64 (1872).

4) A. G. Meeze, On the colour of a hydrogen flame. Nat. **5**. p. 444 (1872).

Lecoq[1]) findet, dass die engeren Banden, welche im Flammenspectrum der Borsäure auftreten, gesetzmässig gebaut seien, insofern die dritten Differenzen constant werden. Er giebt folgende Zahlen:

5807				5809
	327			
5480		39		5480
	288		2	
5192		37		5192
	251		6	
4941		31		4941
	220		3	
4721		28		4723
	192		6	
4529		22		4534
	170			
4359				4370
		Mittel	4	

Die letzte Colonne giebt die berechneten Werthe, wenn man die dritten Differenzen als constant betrachtet, und von den stärksten Linien aus die Rechnung durchführt.

Salet[2]) misst das Bandenspectrum des Schwefels. Die Banden sind nach Roth abschattirt; Salet fasst die Kanten zu 13 Gruppen zusammen, in deren jeder die Kanten von Roth nach Violett zu enger zusammenrücken.

Ångström und Thalen[3]) messen genauer die Kanten des Bandenspectrums des Stickstoffs, welches sie aber NO_2 zuschreiben. Die rothen, gelben und grünen Kanten theilen sie in drei Gruppen ein, in welchen der Abstand von Roth nach Blau hin immer kleiner wird.

386. Fast alle bisher genannten Beobachtungen würden einer neuen Prüfung gegenüber kaum Stand halten. Dagegen sind zwei Bemerkungen von Herschel[4]) auf Grund von Messungen, die Piazzi Smyth ausgeführt und in Schwingungszahlen ausgedrückt hat, wohl angenähert berechtigt. Er findet, dass in den Stickstoffbanden die drei Kanten, welche immer dicht zusammenliegen, durch das ganze Spectrum in gleichen Abständen bleiben, während diese Triplets allmählich enger zusammenrücken. Noch besser ist die Bemerkung über eine grüne CO-Bande: er zeigt, dass die ersten 44 Linien derselben sich in mehrere Serien auflösen lassen, welche arithmetische Reihen bilden und gegen einander verschoben sind.

387. Auf ein ganz anderes Niveau sind unsere Kenntnisse über die Structur der Banden durch eine Reihe wichtiger Arbeiten von Deslandres gelangt, zu deren Besprechung ich mich nun wende. Ich will gleich hinzufügen, dass Deslandres leider niemals sein Beobachtungsmaterial ausführlich veröffentlicht hat, so dass es bis heute unmöglich ist, zu prüfen, wie weit die von ihm ausgesprochenen Gesetze genau oder nur angenähert richtig sind.

1) Lecoq de Boisbaudran, Sur le spectre de l'acide borique. Sur quelques particularités observées dans les recherches d'analyse spectrale. C. R. **76**. p. 833—835 (1873).

2) G. Salet, Sur la distribution des bandes dans les spectres primaires. C. R. **79**. p. 1229—1230 (1874). Auch Bull. soc. chim. Paris (2) **22**. p. 543—544 (1874).

3) A. J. Ångström et T. R. Thalén, Recherches sur les spectres des métalloides. Nova Act. Reg. soc. sc. Upsal. (3) **9**. (1875).

4) Anhänge zu: C. P. Smyth, Gaseous spectra in vacuum tubes, under small dispersion .... Edinb. Trans. **30**, I. p. 93—160 (1882), und: C. P. Smyth, Micrometrical measures of gaseous spectra under high dispersion (1884), Edinb. Trans. **32**, III. p. 415—460 (1887).

Nach einer ersten Prüfung des Wasserdampfspectrums, welche ich später zu erwähnen haben werde, wendet sich Deslandres zum Bandenspectrum des Stickstoffs. Er[1]) theilt die gesammten Banden in drei Theile, welche verschiedene Structur zeigen: der erste Theil liegt zwischen 700 und 500 $\mu\mu$, der zweite zwischen 500 und 280, der dritte zwischen 300 und 200. Beim zweiten Theil besteht jede einzelne Bande aus Triplets, beim dritten wahrscheinlich aus Paaren.

Dann untersucht er[2]) das Spectrum des negativen Poles zwischen 470 und 330 $\mu\mu$, wo fünf sehr regelmässige Bandengruppen liegen. Die Structur der stärksten Bande, deren Kante zu 3914.6 angegeben wird, erweist sich als sehr einfach: Die Schwingungszahlen der einander folgenden Linien bilden eine arithmetische Reihe.

Ich nenne dies das erste Gesetz von Deslandres.

Dasselbe Gesetz soll für alle Banden gelten, welche Deslandres untersucht hat, nur ist meist die Structur viel complicirter, indem von jeder Kante nicht eine solche Linienserie ausgeht, sondern mehrere, die einander gleich sind.

Dies heisse das zweite Gesetz von Deslandres.

Bei allen Banden, die zu demselben Stoff gehören, ist die Zahl der Serien die gleiche. Dies Gesetz findet Deslandres bestätigt: bei den Banden des negativen Pols; bei dem zweiten Theil des Stickstoffspectrums (500 $\mu\mu$ bis 280 $\mu\mu$), wo drei Serien vorhanden sind, welche die oben erwähnten Triplets bilden; bei dem dritten Theil (300 $\mu\mu$—200 $\mu\mu$) mit 2 oder 4 arithmetischen Serien; bei den Banden des Cyans mit wenigstens einer Serie; bei den tellurischen Banden A, B, α mit wenigstens 2 Serien; bei den Emissionsbanden des Wasserdampfs mit wenigstens 4 Serien; bei einer Bande der Leuchtgasflamme, die in der Nähe von H liegt.[3])

Man kann danach die Schwingungszahlen der Linien einer Serie einer Bande darstellen durch den Ausdruck

$$\alpha + A m^2,$$

wo α die Schwingungszahl der ersten Linie bedeutet, für m ganze Zahlen zu setzen sind, die jedesmal um 1 oder 2 oder 3 wachsen. Als Beispiel führt Deslandres die Hauptbande des negativen Pols $\lambda = 3924.6$ an[4]):

---

1) H. Deslandres, Spectres de bandes de l'azote; son origine. C. R. **100**. p. 1256—1260 (1885).

2) H. Deslandres, Spectre du pôle négatif de l'azote. Loi génerale de repartition des raies dans les spectres de bandes. C. R. **103**. p. 375—379 (1886).

3) Dies ist eine der bisher noch gar nicht auf ihren Ursprung untersuchten Banden, die im Bogenspectrum fehlen, in Flammen kräftig sind. Die Bande ist nach Roth abschattirt, ihre Kante liegt bei etwa 387 $\mu\mu$.

4) Deslandres giebt die Schwingungszahlen immer dreistellig an: sie bedeuten also die Zahl der Schwingungen, die erfolgen, während das Licht sich um 0.1 mm fortpflanzt.

Nummer der Linie	$\frac{1}{\lambda}$ beobacht.	$\frac{1}{\lambda}$ berechn.	Differenz
1	255.454	255.454	0.000
10	255.578	255.578	0.000
15	255.758	255.755	+ 0.003
23	256.197	256.196	+ 0.001
31	256.832	256.834	— 0.002
39	257.672	257.668	+ 0.004
47	258.692	258.699	— 0.007
55	259.916	259.926	— 0.010
63	261.308?	261.346	— 0.041

Da das betrachtete Stück der Bande nur einen kleinen Theil des Spectrums ausmacht, so ist es, wie Deslandres bemerkt, ziemlich gleichgültig, ob man die Messungen in Wellenlängen oder in Schwingungszahlen benutzt. Er sagt auch, dass er sein Gesetz nicht als streng richtig, sondern als angenähert betrachte. Endlich macht er darauf aufmerksam, dass die Schwingungszahlen der Linie einer Serie so angeordnet sind, wie die Obertöne eines transversal schwingenden Stabes.

Ausserdem scheinen die Kanten der verschiedenen Banden fast constante Schwingungsdifferenzen zu haben, so dass sie sich folgen, wie die Obertöne eines longitudinal schwingenden Stabes. Das ganze Bandenspectrum entspricht also in erster Annäherung den möglichen Schwingungen eines gleichzeitig transversal und longitudinal erregten Stabes mit den beiden Grundtönen, den zwei Reihen von Obertönen und den Summationstönen, falls die Banden nach Violett abschattirt sind, oder den Differenztönen, falls sie umgekehrt laufen.

Deslandres fügt als Hypothese hinzu, die eine Art von Schwingungen der Atome im Molecel werde durch innere Kräfte, die andere durch äussere Anregung hervorgebracht. Es müsse die Zahl der arithmetischen Serien, die in jeder Bande vereinigt sind, abhängen von der Zahl der Atome des Molecels, also mit der chemischen Formel der Verbindung in Beziehung stehen. Er sucht das durch einige Beispiele wahrscheinlich zu machen; ich gehe darauf nicht weiter ein, denn die Structur der Banden ist noch viel zu wenig bekannt, es sind überall höchstens die stärksten Serien gemessen worden.

388. In der folgenden Abhandlung geht Deslandres[1]) einen Schritt weiter. Er zeigt, dass die sämmtlichen Kanten eines Bandenspectrums ebenso in eine Reihe von arithmetischen Serien aufgelöst werden können, deren jede durch die Formel $B n^2 + C$ dargestellt wird. Jede dieser Serien nimmt aus jeder Bandengruppe eine Kante auf, die verschiedenen Serien sind einander identisch.

Dies nenne ich das dritte Gesetz.

1. H. Deslandres, Loi de répartition der raies et des bandes, commune à plusieurs spectres de bandes. Analogie avec la loi de succession des sons d'un corps solide. C. R. **104**. p. 972—976 (1887).

Als Beispiel nimmt er den sehr ausgedehnten zweiten Theil des N-Spectrums, der von 500 $\mu\mu$ bis 280 $\mu\mu$ reicht, nach den Messungen von Lecoq,

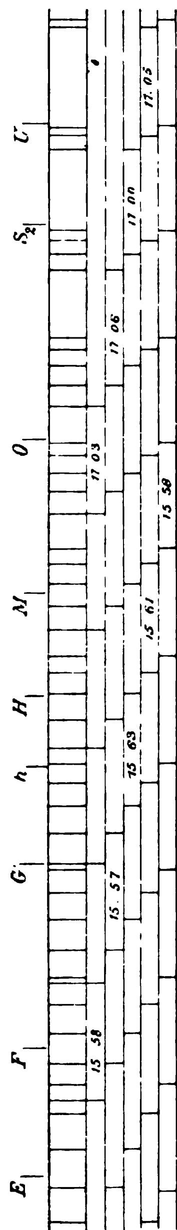


Fig. 43.

Nummer der Serie	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59
I. Serie						198.776	214.352	230.247	246.374	262.872	279.636	296.664
Differ.							15.576	15.895	16.127	16.498	16.764	17.028
II. Serie				188.372	203.388	218.685	234.256	250.117	266.350	282.831	299.569	316.628
Differ.					15.016	15.297	15.571	15.861	16.233	16.481	16.738	17.059
III. Serie			193.162	207.770	222.787	238.080	253.714	279.587	285.791	302.230	318.990	336.020
Differ.				14.608	15.017	15.293	15.634	15.873	16.204	16.439	16.760	17.030
IV. Serie	183.251	197.360	211.792	226.517	241.518	256.837	272.444	288.337	304.492	320.946	337.723	354.772
Differ.		14.109	14.432	14.725	15.001	15.319	15.607	15.893	16.155	16.454	16.777	17.049
IV. Serie berechn.	183.241	197.377	211.805	226.524	241.526	256.828	272.430	288.315	304.492	320.961	337.721	354.773
V. Serie	201.045	215.179	229.578	244.279	259.316	274.664	290.247	306.077	322.247	338.707	355.479	
Differ.		14.134	14.399	14.701	15.037	15.348	15.583	15.830	16.170	16.460	16.772	
Differ. berechn.		14.136	14.428	14.719	15.010	15.302	15.593	15.885	16.176	16.468	16.759	17.051

Hasselberg und ihm selbst. Sämmtliche beobachteten 61 Kanten lassen sich in fünf gleiche Serien vertheilen, wie es obenstehende Fig. 42 und die Tabelle zeigt.

Diese Liste zeigt in der That, dass das ausgesprochene Gesetz sehr nahe richtig sein muss, namentlich wenn man bedenkt, dass nicht unerhebliche Fehler in den Bestimmungen der Wellenlängen durch die verschiedenen Beobachter stecken müssen. Eine zweite Bestätigung werden wir weiterhin treffen. Deslandres sagt, er habe das Gesetz noch geprüft und richtig gefunden am ersten und dritten Theil des N-Spectrums, an dem des negativen Pols, am Swanschen Spectrum und dem des Kohlenoxyds, endlich am Jodspectrum nach den Messungen von Thalén.

389. Vereinigt man die beiden Ausdrücke für die Linien einer Bande und für die Serien von Kanten, so kann man schreiben

$$A m^2 + B n^2 + C.$$

Aber Deslandres geht noch weiter; er berechnet durch diesen Ausdruck, wo die Anfänge der 5 Serien von Kanten im obigen Zahlenbeispiel liegen müssten, und findet, dass die Quadrate dieser Schwingungszahlen wieder eine arithmetische Reihe bilden; man kann daher statt C schreiben: $\sqrt{C p^2 + \gamma}$, wo p eine ganze Zahl ist. Andererseits zeigt sich, dass der Coefficient A nicht den gleichen Werth für alle Banden des Spectrums hat; er scheint eine einfache Function der Parameter n^2 und p^2 zu sein, welche Deslandres noch nicht gefunden hat. Jedenfalls könne man das ganze Bandenspectrum darstellen durch

$$f(n^2, p^2) m^2 + B n^2 - \sqrt{C p^2 + \gamma}.$$

Falls jede einzelne Bande aus Triplets besteht, wie beim zweiten Theil des N-Spectrums, sind drei solche Formeln erforderlich, während beim Spectrum des negativen Pols, dessen Banden einfach sind, eine Formel ausreicht.

Deslandres weist auch für diesen allgemeineren Ausdruck auf die Analogie mit den möglichen Schwingungen eines drei-dimensionalen festen Körpers hin.

Die ultravioletten Spectren von Geisslerröhren, die mit Verbindungen der Kohle mit H und O gefüllt sind, werden nun von Deslandres[1]) untersucht. Er findet ausser dem Swanschen Spectrum, dem CO- und Cy-Spectrum[2]) noch 2 Arten von Banden; auch für sie bestätigen sich die oben aufgestellten Gleichungen, die er nun schon an 13 verschiedenen Spectren geprüft hat. Einzelne weitere Angaben, namentlich einiges Zahlenmaterial, giebt Deslandres[3]) noch in einer ausführlichen experimentellen Arbeit; aber es ist, wie schon oben bemerkt, nicht annähernd ausreichend, um einen entscheidenden Einblick in die Genauigkeit der Gesetze zu gewinnen.

1) H. Deslandres, Spectre de bandes ultra-violet des composés hydrogénés et oxygénés du carbone. C. R. **106**. p. 842—846 (1888).

2) Ich verstehe hier, wie überall in dem Bande, unter C-Spectrum das Swansche Spectrum, unter CO-Spectrum dasjenige, welches von CO oder CO_2 in Geisslerröhren erzeugt wird, wenn es auch nach einigen neueren Arbeiten als möglich, vielleicht sogar wahrscheinlich erscheint, dass die Bezeichnung nicht richtig ist. Bevor das aber nicht bewiesen ist, kann es nur zu Irrthümern führen, wenn man die Namen ändert.

3) H. Deslandres, Spectres des bandes ultra-violets avec une faible dispersion. Ann. chim. et phys. (6) **15**. p. 5—86 (1888).

390. Man muss sich daher nach Prüfungen von anderer Seite umsehen; solche sind zuerst von Liveing und Dewar[1]) für das Bandenspectrum des Wasserstoffs gemacht worden. Sie finden in diesen ungemein linienreichen Banden zahlreiche Gruppen, für welche die zweiten Differenzen der Wellenlängen constant werden, welche somit dem ersten Gesetze von Deslandres folgen. Eine eingehendere Prüfung aber wird nicht vorgenommen. Dass hier die Wellenlängen selbst statt der ihnen reciproken Schwingungszahlen genommen werden, macht bei der Kürze der Strecke keinen Unterschied.

Eine sehr genaue Prüfung des ersten Gesetzes haben aber Runge und ich[2]) an der Cyanbande 3883.55 vorgenommen. Wir konnten die Linien der ersten Serie bis zur 168 sten mit Sicherheit aus dem Liniengewirr heraussuchen; da jede Linie bis auf wenige Hundertstel einen A. E. genau gemessen ist, so war eine solche Prüfung für diese Bande wenigstens entscheidend. Dabei zeigte sich, dass das erste Gesetz nicht streng richtig ist. Bis zur 60. Linie etwa passte es, dann aber gab die Rechnung sehr schnell wachsende Abweichungen; die Linien liegen näher an einander, als es nach dem Gesetz der arithmetischen Reihe der Fall wäre.

Um diese Differenzen zu zeigen, diene folgende Tabelle. Sie enthält in der ersten Spalte die Ordnungszahl der Linien, in der zweiten die beobachteten Wellenlängen der Kante und je der zehnten folgenden Linie, in der dritten die nach Delandres' Regel berechneten Wellenlängen, in der vierten die Abweichungen, in der fünften endlich die nach der gleich zu nennenden Formel von Kayser und Runge berechneten Wellenlängen. Der Fehler in den beobachteten Wellenlängen wird wohl 0.1 A. E. nirgends erreichen.

n	λ beobachtet	Berechnet nach Deslandres	Differ.	Berechnet nach K. und R.
0	3883.55	3883.55	0.00	3883.48
10	3882.50	3882.51	— 0.01	3882.10
20	3879.36	3879.41	— 0.05	3879.30
30	3874.16	3874.25	— 0.09	3874.13
40	3866.95	3867.04	— 0.09	3866.96
50	3857.82	3857.82	0.00	3857.83
60	3846.79	3846.61	+ 0.18	3846.81
70	3833.93	3833.44	+ 0.49	3833.95
80	3819.36	3818.35	+ 1.01	3819.37
90	3803.16	3801.40	+ 1.76	3803.17
100	3785.42	3882.63	+ 2.79	3785.43
110	3766.39	3762.10	+ 4.29	3766.36
120	3746.15	3739.87	+ 6.28	3746.11
130	3724.91	3716.00	+ 8.91	3724.90
140	3702.92	3690.56	+ 12.36	3702.97
150	3680.51	3663.62	+ 16.89	3680.58
160	3658.05	3635.25	+ 22.80	3658.05

1) G. D. Liveing and J. Dewar, On the spectrum of the oxyhydrogen flame. Phil. Trans. 179 A. p. 27—42 (1888).

2) H. Kayser und C. Runge, Ueber die im galvanischen Lichtbogen auftretenden Bandenspectra der Kohle. Abhandl. Berlin. Akad. 1889.

Die Constante der Deslandresschen Gleichung: $\frac{1}{\lambda} = a + bn^2$ ist aus der 50sten Linie berechnet; sie ist gleich 0.0687, wenn man die Schwingungszahlen mit 5 Ziffern schreibt. Wir haben dann statt der Deslandresschen Formel

$$\frac{1}{\lambda} = a + bn^2$$

andere mit mehr Constanten versucht, nämlich

$$\frac{1}{\lambda} = a_1 + b_1 m^2 + c_1 m^3 + d_1 m^4 + e_1 m^5$$

$$\frac{1}{\lambda} = a_2 + b_2 m^2 + c_2 m^4 + d_2 m^6 + e_2 m^8$$

$$\frac{1}{\lambda} = a_3 + b_3 m + b_3 m^2 + d_3 m^3 + e_3 m^4.$$

Damit kann man natürlich ein grösseres Stück der Bande richtig darstellen, allein auch hier zeigen sich schliesslich wachsende Differenzen, und so complicirte Formeln haben überhaupt keine Bedeutung, als dass sie empirische Interpolationsformeln sind. Besser als sie alle passte noch ein anderer Ausdruck:

$$\frac{1}{\lambda} = a' + b\, e^{cn} \sin(d n^2),$$

welcher aber keine andere Bedeutung hat. Nach ihm ist in der letzten Tabelle die letzte Spalte berechnet.

Deslandres[1]) bemerkt zu dieser Prüfung seines Gesetzes, dass die Bande 3883 ganz ausnahmsweise lang sei; er habe das Gesetz nur an Reihen von höchstens 70 Linien geprüft, und in mehr als 200 Banden richtig gefunden. Auch habe er es nur als angenähert richtiges Gesetz ausgesprochen.

391. Das zweite Gesetz von Deslandres sagte aus, dass die verschiedenen Serien einer Bande identisch und nur gegen einander verschoben sind. Auch gegen dieses Gesetz erhoben wir Einspruch, aber durch einen Irrthum unserseits. Wir glaubten, Deslandres meine die Serien, die von den folgenden Kanten einer Bandengruppe ausgehen. Nachdem er auf unseren Irrthum aufmerksam gemacht, ziehen wir unseren Widerspruch zurück; ich habe dies Gesetz nicht von Neuem geprüft. An den Kohlebanden dürfte auch die Prüfung sehr schwer sein, da die anderen Serien so schwach sind, dass man sie nicht gut verfolgen kann.

Auch das dritte Gesetz von Deslandres haben wir an den Kohlebanden geprüft. Nach ihm sollen sich die Kanten der Banden zu identischen arithmetischen Serien vereinigen lassen. Wir hatten die ersten Kanten jeder Gruppe zusammengefasst, ebenso die zweiten u. s. w. und geschlossen, das Gesetz sei angenähert richtig, und hatten hervorgehoben, dass die Annäherung genüge, um den Nachweis zu liefern, dass die Bandengruppe 4382, 4371, 4365 zu den

1) H. Deslandres, Sur les spectres de bandes du carbone dans l'arc électrique; réponse à une note de M. M. Kayser et Runge. J. de phys. (2) 10. p. 276—281 (1891).

Kohlebanden gehöre, nicht zu den Cyanbanden. — Aber Deslandres verwirft diese Zusammenfassung; er vereinigt die letzten Kanten aller Gruppen zu einer Serie, ebenso die vorletzten u. s. w. Da die Gruppen eine verschiedene Zahl von Kanten haben, nämlich im Allgemeinen jede nach Violett folgende eine Kante weniger als die vorhergehende, so giebt seine Zusammenfassung ganz andere Serien. Die Uebereinstimmung mit dem Gesetz wird nun recht gut, wie folgende Tabelle zeigt:

Serie I.	Differ.	Serie II.	Differ.	Serie III.	Differ.	Serie IV.	Differ.	Serie V.	Differ.
								16794†	
						16661†	1517	18291†	1497
				16509†		18178†		?	3054
		16339†		18048	1539	?	3109	21345	
16159†		17903	1564	19615†	1567	21287		**22909**	1564
17748	1589	19495	1592	21208	1593	**22876**	1589		
19360	1612	21109	1614	**22821**	1613				

Die mit Kreuz versehenen Zahlen sind den Messungen von Ångström und Thalén entnommen, die übrigen denen von Kayser und Runge. Die fett gedruckten Zahlen bilden die Bandengruppe 4382, und es ergiebt sich unzweifelhaft, dass diese Gruppe mit den anderen gesetzmässig zusammenhängt, also denselben chemischen Ursprung hat. Man könnte leicht die Lage noch mehr nach Violett liegender Gruppen berechnen.[1])

Die Schwingungszahlen sind hier, wie es auch in allen folgenden Rechnungen geschehen soll, fünfstellig geschrieben. Sie stellen dann die Zahl der Schwingungen dar, welche das Licht macht, während es sich um 1 cm fortpflanzt.

Die genauesten Messungen, welche für irgend ein Bandenspectrum vorliegen, sind wohl die von Kayser und Runge[2]) für das Spectrum des Cyans. Ich will an dessen Kanten noch das Gesetz prüfen. Die Kanten sind in Wellenlängen und Schwingungszahlen

4606.33 = 21709.2	4216.12 = 23718.5
4578.19 = 21842.7	4197.42 = 23825.2
4553.31 = 21962.0	4180.98 = 23917.8
4532.06 = 22065.0	4167.77 = 23993.6
4514.95 = 22148.6	4158.17 = 24049.0
3883.55 = 25749.6	3590.48 = 27851.4
3871.54 = 25829.5	3585.95 = 27886.6
3861 86 = 25894.3	3584.06 = 27901.3
3855.06 = 25939.9	

1) H. Deslandres, Méthode nouvelle pour la recherche des bandes faibles dans les spectres de bandes. Application au spectre des hydrocarbures. C. R. **112**. p. 661—663 (1891).

2) H. Kayser und C. Runge, Abhandl. d. Berl. Akad. 1889, haben nur für die drei letzten Bandengruppen die Zahlen veröffentlicht. Für die erste Gruppe nehme ich die Zahlen von H. Crew and O. H. Basquin, Note on the spectrum of carbon. Astrophys. J. **2**. p. 103—105 (1895), die mit meinen eigenen Messungen bis auf wenige Hundertstel übereinstimmen.

Man kann sie in folgender Weise in Serien ordnen:

Serie I.	Differ.	Serie II.	Differ.	Serie III.	Differ.	Serie IV.	Differ.	Serie V.	Differ.
21709.2	2009.3	21842.7	1982.5	21962.0	1955.8	22065.0	1928.6	22148.6	1895.4
23718.5	2031.1	23825.2	2004.3	23917.8	1977.3	23993.6	1946.3	24044.0	
25749.6		25829.5	2021.9	25894.3	1992.3	25939.9	1961.4		
		27851.4		27886.6		27901.3			

Es zeigt sich somit, dass zwar auch hier ungefähr eine Vertheilung der Kanten in identische Serien möglich ist, allein die Identität ist nur eine sehr ungefähre. Ich sehe nicht, dass irgend eine andere Anordnung bessere Uebereinstimmung ergäbe. Aus der Regelmässigkeit, mit der die Differenzen sich von Serie zu Serie ändern, erkennt man aber zweifellos, dass ein Gesetz zu Grunde liegt, wenn es auch nicht so einfach ist, wie das von Deslandres.

Die Möglichkeit der Vereinigung der Kanten zu ähnlichen Serien ist damit nachgewiesen, wenigstens für einige Fälle. Aber es ist doch eine gewisse Schwierigkeit vorhanden. Deslandres vereinigt die letzten Kanten jeder Gruppe zur letzten Serie; welches aber die letzte Kante in einer Gruppe ist, ist sehr zweifelhaft. Da in jeder Gruppe die folgenden Kanten immer schwächer, das Gewirr der Linien immer grösser wird, so sind die letzten Kanten immer schwieriger zu erkennen, und es wird von verschiedenen Beobachtern eine verschiedene Anzahl von Kanten angegeben. In der Bandengruppe der Kohle, die bei 5635 beginnt, geben z. B. Kayser und Runge 3 Kanten, Lecoq und andere 4, Eder, Ångström und Thalén, Hasselberg 5, Watts sogar 7. Es ist daher eine gewisse Willkür in der Auswahl der Kantenserien vorhanden.

Eine letzte Prüfung der Gesetze von Deslandres ist von Ames[1]) für den zweiten Theil des N-Spectrums ausgeführt worden. Er findet das erste und dritte Gesetz bestätigt, bemerkt aber auch zu dem Letzteren: „This arrangement is not an obvious one, as I can discover no physical property common to one such series alone which would lead us to make the proper selection“.

392. Fassen wir die Untersuchungen von Deslandres zusammen, so kommen wir zu dem Schlusse, dass es ihm zweifellos gelungen ist, in grossen Zügen den Bau vieler Bandenspectren aufzuklären, und dass seine Resultate einen gewaltigen Fortschritt gegenüber allem Früheren bedeuten. Aber es ist nicht zu vergessen, dass sie wahrscheinlich alle nicht streng richtig sind, und dass viele Abweichungen sich bei einem genaueren Studium ergeben werden. In den Banden, welche im Kohlebogen auftreten, und welche ich allein genauer kenne, findet man vielfach Stellen, wo plötzlich Linien einer Serie fehlen, oder

1) J. S. Ames, On some gaseous spectra: Hydrogen, Nitrogen. Phil. Mag. (5) **30.** p. 48—58 (1890).

an ganz anderen Stellen liegen, oder wo plötzlich statt einer Linie ein Paar sichtbar ist. Es sind also sicher complicirtere Gesetze vorhanden. Ich will nur zwei solche Fälle anführen, die sich in den photographischen Tafeln bei Kayser und Runge deutlich hervorheben: in der Bande, die bei 4737.18 beginnt, sieht man eine Unregelmässigkeit bei 4731; die Abstände der sich in dieser Gegend folgenden Linien ist in Wellenlängen: 0.52, 0.58, 0.63, 0.40, 1.01, 0.93, 0.66. — In der grünen Kohlenbande, die bei 5165.30 beginnt, fehlt bei 5049 eine starke Linie; auch sonst zeigt diese Bande viele Unregelmässigkeiten. Dazu kommt noch, dass die Intensitäten der Linien durchaus nicht immer in regelmässiger Weise veränderlich sind. Das Häufigste ist, dass die Kante am stärksten ist, von da an die Intensitäten regelmässig abnehmen: aber es kommt auch vor, dass die Intensitäten von der Kante an erst wachsen, dann wieder abnehmen, und es kommen scheinbar ganz regellose Intensitäten einzelner Linien vor.

Die bisherigen Betrachtungen beziehen sich nur auf die cannelirten Bandenspectren. In älteren Arbeiten findet man vielfach Verbindungsspectren beschrieben und gezeichnet, welche ein ganz anderes Aussehen haben. Man sollte danach glauben, dass sie aus continuirlichen Streifen von verschiedener Breite, zum Theil abschattirt nach einer oder auch nach beiden Seiten, bestehen. Aber viele solcher Angaben werden wohl falsch sein, auf geringer auflösender Kraft und grosser Spaltbreite beruhen. Die meisten Verbindungsspectra sind leider nur bei relativ niedrigen Temperaturen zu erhalten und daher lichtschwach. Darin wird der Hauptgrund dafür zu suchen sein, dass unsere Kenntnisse auf diesem Gebiet noch so ausserordentlich gering sind.

393. Die Gesetze von Deslandres haben sich als eine erste Annäherung an die wahre Structur der Spectra erwiesen, und werden sicher fruchtbar sein, wenn auf ihrer Grundlage möglichst viele Spectra untersucht werden. Aber ebenso sicher ist es, dass sie noch nicht die Verhältnisse genau darstellen, sondern dass diese viel complicirter sind. Genauere und äusserst mühselige Untersuchungen hat Thiele[1]) angestellt. Er geht von der Annahme aus, dass alle Linienserien sich darstellen lassen durch die Gleichung

$$\lambda = f[(n + c)^2]$$

wo n die ganzen Zahlen durchläuft, und c die Phase der Serie genannt wird. n soll sowohl positive wie negative Werthe annehmen können, d. h. jede Linienserie besteht in Wahrheit aus zwei Zweigen, einem positiven und einem negativen. λ muss nach dem Ausdruck ein Maximum und ein Minimum haben, oder jede Serie einen „Kopf“ und einen „Schwanz“, in welchen die beiden Zweige zusammenlaufen. Der Kopf wird durch eine endliche Anzahl von Linien gebildet, der Schwanz durch eine unendliche Anzahl, letzteres ist auch bei den Serien der Linienspectra der Fall. Thiele versucht erst einfachere Ausdrücke für

1) J. N. Thiele, On the law of spectral series. Astrophys. J. 6. p. 65—76 (1897), und Resolution into series of the third band of the carbon band-spectrum. Astrophys. J. 8. p. 1—27 (1898).

$f(n+c)$, gelangt aber schliesslich zur Ueberzeugung, dass der einfachste brauchbare Ausdruck sei:

$$\lambda = \frac{p_0 + p_1 (n+c)^2 + \ldots p_r (n+c)^{2r}}{q_0 + q_1 (n+c)^2 + \ldots q_r (n+c)^{2r}}.$$

Für die zahlenmässige Berechnung wird jedoch die Formel benutzt:

$$\lambda = \lambda_0 - \varkappa \left(\frac{n+c}{10}\right)^2 \frac{1 + s_1 \left(\frac{n+c}{10}\right)^2 + \ldots + s_{r-1} \left(\frac{n+c}{10}\right)^{2r-2}}{1 + t_1 \left(\frac{n+c}{10}\right)^2 + \ldots + t_{r-1} \left(\frac{n+c}{10}\right)^{2r-2}}.$$

Die Zahlenbeispiele ergeben, dass immer s_i nahe gleich t_i ist, und daher könnte man auch schreiben

$$\lambda = \lambda_0 - \frac{\varkappa}{\left(\frac{10}{n+c}\right)^2 + \psi},$$

wo ψ eine Function derselben Classe ist, wie λ, nur $r-1$ enthält statt r.

Thiele bearbeitet nach dieser Formel die Kohlebandengruppe bei 5165 nach den Messungen von Kayser und Runge, wobei er die drei ersten Glieder in Zähler und Nenner berücksichtigt Er findet, dass von der ersten Kante fünf Serien ausgehen, deren jede, wie oben bemerkt noch 2 Zweige hat. Die beiden ersten sind Anfangs allein sichtbar, dann erscheinen die drei anderen als Triplets, wie es z. B. in der photographischen Abbildung dieser Bande bei Kayser und Runge zu sehen ist. Die Köpfe der fünf Serien fallen nicht genau an dieselbe Stelle, sondern sind z. B. für die beiden ersten Serien: 5165.17 und 5165.59 (nach Kayser und Runge ist der Anfang der Bande 5165.30). Für die anderen Serien liegen die Köpfe weiter ab. Thiele ist zweifelhaft, ob das sich mit der Beobachtung vertrage; ich glaube es bejahen zu können. Fast bei allen Banden ist der Anfang nicht eine klare starke Linie, sondern es gehen einer starken Linie noch einige schwächere voraus. Es sieht also durchaus so aus, wie Thiele es vermuthet, dass die Serien an verschiedenen Stellen beginnen. Bei der Messung nimmt man dann als Anfang der Bande die Stelle an, wo die stärksten Serien beginnen: aber ich habe häufig geschwankt, ob diese Wahl richtig sei, ob man nicht einen schwächeren Vorläufer der Bande als Anfang bezeichnen müsse. Von der zweiten Kante beginnen nach Thiele weitere 5 Serien, die Serien der folgenden Kanten aber haben sich nicht mehr herausfinden lassen.

Thiele hat sich der ungeheuren Arbeit unterzogen, acht von den obigen Serien herauszusuchen und zu berechnen, wobei für jede einzelne 8 Constanten zu ermitteln waren. Die Uebereinstimmung mit unseren Messungen ist sehr gut, nur reicht unsere Genauigkeit und Auflösung nicht annähernd zu einer exacten Prüfung; bei der enormen Anzahl von Linien — es werden für eine Strecke von 320 A. E. etwa 800 Linien berechnet — fallen sehr oft 2, 3, sogar 4 soweit zusammen, dass wir sie nicht mehr getrennt haben. So ist schliesslich das Resultat wenig befriedigend oder überzeugend; man sagt sich,

dass eine Formel mit 8 Constanten doch nichts anderes ist, als eine Interpolationsformel, die schliesslich jeder Linienreihe angepasst werden kann, und man fragt sich, ob der ungeheure Aufwand von Arbeit sich gelohnt hat.

In einer neueren, leider dänisch geschriebenen und mir daher nur unvollkommen verständlichen Abhandlung wählt Thiele[1]) eine andere Function von (n + c); er benutzt

$$\frac{1}{\lambda} = a + b \cos V + c \cos 2 V + d \cos 3 V \ldots,$$

wo

$$V = \frac{n - c}{N} 2\pi.$$

und stellt damit die zweite Serie der dritten Cyangruppe dar. Er spricht hier auch die Vermuthung aus, dass vielleicht jede Bande von einer Spiralserie mit vielen Windungen gebildet werde. Die meisten Windungen sollen unsichtbar sein, aber einige Theile leuchtend, und sie setzen sich zu der complicirten Bande zusammen.

394. Das Wesentlichste an Thieles Vorstellungen über die Structur der Banden scheint mir zu sein, dass sie nicht nur einen Kopf besitzen, wo die Bande beginnt, sondern auch einen Schwanz, wo sie endigt. Das steht in vollem Widerspruch gegen Deslandres. Während nach diesem der Abstand zwischen je zwei Linien der Bande fortdauernd wächst, wenn wir uns von dem Kopf, der Kante, entfernen — und das ist sicher richtig für das erste Stück jeder Bande —, müsste nach Thiele in einer gewissen Entfernung von der Kante der Abstand ein Maximum erreichen, dann aber wieder abnehmen, so dass wir eine zweite entgegengesetzt gerichtete Kante erhalten. Es fragt sich, ob man dafür eine Bestätigung anführen kann. Das ist nun in der That der Fall; die längste bisher genau gemessene Bande, die des Cyans, welche bei 3883.55 beginnt, zeigt dies Verhalten. Um es zu beweisen, will ich einige Linien der Bande nach den Messungen von Kayser und Runge anführen. In der folgenden Tabelle stehen in der ersten Spalte die Ordnungszahlen der betreffenden Linie, wenn man die der Kante gleich 0 setzt, in der zweiten Spalte die Wellenlängen, in der dritten die Differenzen

n	λ	Differ.	n	λ	Differ.	n	λ	Differ.
10	3882.50		40	3866.95		80	3819.36	
		0.23			0.82			1.57
11	3882.27		41	66.13		81	17.79	
		0.22			0.83			1.55
12	3882.05		42	65.30		82	16.24	
		0.26			0.86			1.57
13	3881.79		43	64.44		83	14.67	
20	3879.36		60	3846.79		100	3785.42	
		0.45			1.21			1.82
21	3878.91		61	45.58		101	83.60	
		0.45			1.23			1.85
22	3878.46		62	44.35		102	81.75	
		0.46			1.23			1.88
23	3878.00		63	43.12		103	79.87	

1) J. N. Thiele, Nogle spektronomiske resultater. Overs. Kgl. Danske Vid. Selskab. Forh. 1899, p. 143—152.

n	λ	Differ.	n	λ	Differ.	n	λ	Differ.
120	3746.15		140	3702.92		150	3680.51	
		2.08			2.21			2.25
121	44.07		141	00.71		151	78.26	
		2.11			2.23			2.25
122	41.96		142	98.48		152	76.01	
		2.10			2.24			2.26
123	39.86		143	96.24		153	73.75	

Mit 2.25 ist etwa der maximale Abstand erreicht, von hier an nimmt er wieder ab. Leider werden die Linien jetzt schwach, so dass wir die Reihe nur um 16 Glieder haben weiter verfolgen können, die ich folgen lasse

n	λ	Differ.	n	λ	Differ.
155	3669.26		162	3653.62	
		2.26			2.21
156	3667.00		163	3651.41	
		2.23			2.23
157	3664.77		164	3649.18	
		2.24			2.18
158	3662.53		165	3647.00	
		2.24			2.20
159	3660.29		166	3644 80	
		2.24			2.17
160	3659.05		167	3642.63	
		2.20			2.17
161	3655.82		168	3640.46	
		2.21			2.17
162	3653.62		169	3638.29	

Man erkennt aus diesen Zahlen deutlich, dass die Differenz je zwei folgender Linien rasch wächst, etwa bei der 153. das Maximum von 2.25—2.26 erreicht, dann wieder abnimmt[1]) und schon bei der 167 sten 2.17 geworden ist. Dieselbe Differenz ist etwa bei der 130. Linie vorhanden. Es scheint danach, als ob die Differenz rascher abnähme, als sie zugenommen hat, doch kann man aus den wenigen Zahlen keinen sicheren Schluss ziehen.

Wenn die Abnahme ebenso schnell erfolgen sollte, wie die Zunahme, so würde man bei etwa 3673 die Mitte der Bande erreicht haben, und ihr Ende somit etwa bei 3463 erwarten müssen.

Diese Vermuthung erhält durch eine soeben erschienene Arbeit eine merkwürdige Bestätigung. King[2]) bemerkt, dass, wenn man eine Aufnahme des Kohlebogens so stark verlängert, dass die gewöhnlichen Cyanbanden vollkommen überexponirt sind, neue, viel schwächere Kanten auftreten, die nach Roth hin verlaufenden Banden angehören. Die bei kürzeren Wellenlängen liegenden sind

3160.32 und	3405.04
3180.58	3433.17
3203.84	3465.69

Auf Grund der Untersuchungen von Thiele vermuthet er, dass sie die Enden der beiden Bandengruppen bei 3590 und 3883 bilden. Auch für die beiden anderen Cyanbandengruppen vermuthet er das Vorhandensein von Schwänzen; aber ein Theil derselben fällt in die viel zu starken Köpfe hinein, so dass man sie nicht sehen kann. Die wirkliche Zusammengehörigkeit der Kanten

1) Auf dies Verhalten haben Kayser und Runge bei ihrer Publication über die Kohlebanden schon aufmerksam gemacht. Abh. Berl. Akad. 1889.

2) A. S. King, Some new peculiarities in the structure of the cyanogen bands. Astrophys. J. **14**. p. 323—330 (1901).

und Schwänze wird dadurch wahrscheinlich gemacht, dass die Quotienten beider für alle Cyanbanden sich in regelmässiger Weise ändern, wie folgende Tabelle zeigt

	1. Kante	Schwanz	Quotient	2. Kante	Schwanz	Quotient
1. Gruppe	4606.33	?		4578.19	?	
2. Gruppe	4216.12	?		4197.24	?	
3. Gruppe	3883.55	3465.69	1.12059	3871.54	3433.17	1.12770
4. Gruppe	3590.52	3203.84	1.12069	3585.99	3180.58	1.12746
	3. Kante	**Schwanz**	**Quotient**	**4. Kante**	**Schwanz**	**Quotient**
1. Gruppe	4553.31	?		4532.06	3984.93	1.13730
2. Gruppe	4180.98	?		4165.54	3658.34	1.13864
3. Gruppe	3861.91	3405.04	1.13417	3855.06	?	
4. Gruppe	3584.10	3160.32	1.13409	?	?	
	5. Kante	**Schwanz**	**Quotient**	**6. Kante**	**Schwanz**	**Quotient**
1. Gruppe	4514.95	3944.91	1.14450	4502.35	3910.45	1.15136
2. Gruppe	4158.22	3629.06	1.14581	4152.93	3603.12	1.15259

Man kann leider das Anwachsen des Quotienten von der ersten zur zweiten u. s. w. Kante nicht genauer verfolgen, weil entweder die Köpfe oder die Schwänze fehlen, aber es sieht doch so aus, als wäre der Verlauf ganz regelmässig.

Ich hatte eben die Lage des Schwanzes der Bande 3883 zu 3463 berechnet; King findet 3466; es scheint damit wahrscheinlich, dass die Ab- und Zunahme der Differenzen benachbarter Linien gleichmässig erfolgt; freilich kann auch noch ein ganz anderes, auf die Schwingungszahlen basirtes Gesetz zu Grunde liegen.

Jedenfalls scheint es mir nicht zweifelhaft, dass die Annahme von King, er habe die Enden der Banden gefunden, richtig ist, und damit auch die Hypothese von Thiele. Es bedeutet somit diese Arbeit einen wichtigen weiteren Schritt für die Erkenntniss der Serienstructur.

395. Eine sehr eingehende Behandlung haben die Absorptionsbanden gefunden, welche durch kalten Sauerstoff erzeugt werden. Das Sonnenspectrum zeigt bekanntlich im Allgemeinen keine auffallenden Regelmässigkeiten; es sind zwar Banden des Swanschen Spectrums und Cyanbanden in ihm vorhanden, allein sie werden so stark von den zahllosen Metalllinien verdeckt, dass sehr aufmerksame Beobachtung erforderlich ist, um sie zu entdecken. Am rothen Ende des Spectrums aber, wo die Metalllinien sehr sparsam geworden sind, treten plötzlich zwei nach Roth abschattirte Banden auf, die von Fraunhofer als breite Bänder gesehen und mit A und B bezeichnet wurden. Langley[1]) braucht den hübschen Vergleich, dass man beim Durchmustern des Sonnenspectrums wie in einem wilden Wald mit zufällig regellos wach-

1) S. P. Langley, On certain remarkable groups in the lower spectrum. Proc. Amer. Acad. 14. p. 92—105 (1878).

senden Bäumen geht und nun plötzlich in eine Lichtung gelangt, wo die Bäume paarweise in genau gleichen Abständen stehen; man sagt sich sofort, dass hier nicht der Zufall gewaltet hat, sondern dass die Bäume nach einer bestimmten Regel gepflanzt sind.

Dass die Gruppen A und B genau nach demselben Plan gebaut sind, hat wohl zuerst Langley entschieden ausgesprochen; er fügt auch hinzu, dass wahrscheinlich eine dritte Gruppe, welche Brewster C^6 nennt, die aber später nach Ångström allgemein mit α bezeichnet wurde, ebenfalls dieselbe Structur habe, also denselben Ursprung. Endlich hat Jewell[1]) eine vierte Gruppe, bei noch kürzeren Wellenlängen und noch viel schwächer, gefunden, die ein viertes dazu gehöriges Band bildet.

Alle diese Linien sind deutlich dunkler bei tiefem Sonnenstand, sie sind also terrestrischen Ursprungs; bekanntlich hat Egoroff[2]) in mehreren Abhandlungen bestimmt nachweisen können, dass sie vom Sauerstoff unserer Atmosphäre hervorgebracht werden.

Da die Banden in einem für das Auge lichtschwachen Theile des Spectrums liegen, so sind die älteren Zeichnungen derselben von Brewster, Kirchhoff, Ångström nur unvollkommen; erst Langley ist eine gute Darstellung gelungen, und gleichzeitig und später hat Piazzi Smyth[3]) wiederholt diese Gruppen skizzirt. Dann hat Thollon[4]) eine schöne Zeichnung von B geliefert. Die Gruppe α macht besondere Schwierigkeiten dadurch, dass ihre Linien schwach sind, und dass sie vermischt sind mit metallischen Linien und mit terrestrischen Linien, welche durch den Wasserdampf der Atmosphäre hervorgebracht werden. Die genügende Darstellung dieser Gruppe und der beiden ersten ist erst Cornu[5]) nach einer ausgezeichneten, hier nicht zu besprechenden Methode gelungen, welche gestattete, die terrestrischen Linien leicht von den Sonnenlinien zu unterscheiden. Dass dann Rowland[6]) in seinem photographischen Sonnenatlas vorzügliche Bilder der Banden gebracht hat, braucht nicht erst gesagt zu werden. Aber sie sind noch in den Schatten gestellt durch die unübertrefflichen Aufnahmen, welche Higgs[7]) von dem rothen und ultrarothen Theil des Sonnenspectrums erzielt hat.

1) L. E. Jewell, Absorption spectrum of oxygen. Astron. & Astrophys. **12**. p. 563 (1893).

2) N. Egoroff, Recherches sur le spectre d'absorption de l'atmosphère terrestre. C. R. **95**. p. 447—449 (1882). Siehe weiter C. R. **97**. p. 555—557 (1883). C. R. **101**. p. 1143—1145 (1885).

3) C. Piazzi Smyth, Measures of the great B line in the spectrum of a high sun. Monthly Not. Astr. Soc. **39**. p. 38—43 (1878). The solar spectrum in 1877—1878, with some practical idea of its probable temperature of origination. Edinb. Trans. **29**, I. p. 285—332 (1880). Madeira spectroscopic. Edinb. bei Johnston 1882.

4) L. Thollon, Constitution et origine du groupe B du spectre solaire. Bull. astronom. **1**. p. 223—230 (1884), J. d. phys. (2) **3**. p. 421—427 (1884).

5) A. Cornu, Étude des bandes telluriques α, B et A du spectre solaire. Ann. chim. et phys. (6) **7**. p. 5—105 (1886). Siehe auch: C. R. **98**. p. 169—176 (1884), J. de phys. (2) **3**. p. 109—117 (1884).

6) H. A. Rowland, Johns Hopkins press, Baltimore, 1888.

7) G. Higgs, The photographic normal solar spectrum. Astrophys. J. **7**. p. 86—89 (1898).

Jede der Liniengruppen setzt sich aus zwei Theilen zusammen, wie es die schematische Zeichnung Figur 44 für B zeigt, in welcher viele schwächere Linien fortgelassen sind; von kurzen zu langen Wellen gehend, trifft man zuerst eine Gruppe sehr eng zusammen liegender Linien, welche ohne grosse auflösende Kraft zu einem breiten schwarzen Bande zusammenfliessen. Man hat diesen Theil den Kopf der Gruppe genannt. Dann folgt nach einem kleinen Zwischenraume eine einzelne Linie und eine Reihe von Paaren, deren Cornu bei A fünfzehn, bei B dreizehn und bei α elf hat messen können; die Abstände der Paare werden immer grösser, die Linien immer schwächer, so dass es nur von der Lichtstärke der Apparate oder der Expositionsdauer abhängt, wie weit man die Paare verfolgen kann. Wir wollen diesen Theil mit Higgs den Schweif (train) der Gruppe nennen.

Deslandres[1]) hat wohl zuerst die Structur der Banden genauer untersucht, er führt indessen nur als Resultat an, dass die Wasserdampfbanden, von welchen Huggins[2]) zuerst, fast gleichzeitig Liveing und Dewar[3]) zwei entdeckten und maassen, und zu denen dann Deslandres eine dritte

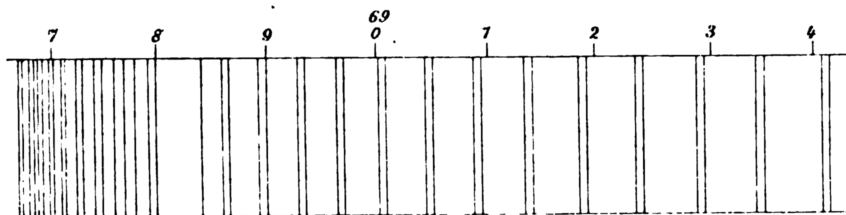


Fig. 44.

zugehörige Bande fand, genau dieselbe Structur besitzen; nur seien in den beiden ersten Wasserdampfbanden alle Serien A und B doppelt vorhanden. Liveing und Dewar bestreiten indessen diese Angabe, sie finden nur eine gewisse Aehnlichkeit.

Dann hat Cornu bemerkt, dass die Schweife von A, B und α sich fast geometrisch ähnlich seien. Ferner findet er, dass, wenn man Schwingungszahlen benutzt, der Abstand analoger Linien in A und B ebenso gross sei, wie zwischen B und α. Er berechnet danach, wo weitere zugehörige Banden liegen könnten, und findet, dass nach kürzeren Wellenlängen die nächsten Gruppen etwa bei 5779 und bei 5356 folgen müssten. Das stimmt also ganz leidlich mit der Angabe von Jewell, dass bei 5790 die nächste Gruppe liege.

1) H. Deslandres, Relations entre le spectre de la vapeur d'eau et les bandes telluriques A, B, α du spectre solaire. C. R. **100**. p. 854—857 (1885).

2) W. Huggins, On the spectrum of the flame of hydrogen. Proc. Roy. Soc. 30. p. 576—580 (1880). Im ersten Bande dieses Werkes, p. 143, habe ich irrthümlich gesagt, Liveing und Dewar hätten zuerst das Spectrum des Wasserdampfes beschrieben.

3) G. D. Liveing and J. Dewar, On the spectrum of water. Proc. Roy. Soc. 30. p. 580—582 (1880).

Eine eingehende Untersuchung hat Higgs[1]) auf Grund seiner Photographien durchgeführt, welche gezeigt hat, dass auch hier eine ganze Anzahl verschiedener Serien von Paaren mit sehr verschiedenen Intensitäten vorhanden sind. Higgs findet, dass von der Kante des Kopfes zwei Serien von starken Linien ausgehen, welche die Serie von Paaren bilden; jede der Serien lässt sich darstellen durch die Gleichung:

$$\lambda = V + \frac{(n+c)^2}{p}.$$

Diese Paare laufen nicht nur durch den Kopf fort, sondern sie bilden auch die characteristischen Paare des Schweifes. Nur zeigt sich die eigenthümliche Erscheinung, dass eine der berechneten Linien fehlt: das ist die Stelle, wo scheinbar der Kopf vom Schweif getrennt ist, und die einzelne Linie scheinbar den Beginn des Schweifes bildet. Im Uebrigen stimmen die berechneten Werthe mit den beobachteten innerhalb der Grenze der Beobachtungsfehler überein; die grösste Abweichung beträgt nur 0.015 A. E. Im Kopfe sind ausserdem noch zwei gleiche, aber weit schwächere Serien von Paaren vorhanden, welche dem gleichen Gesetze folgen; im Schweif tritt noch eine dritte solche Serie auf. In Wahrheit wird aber die Structur noch wesentlich verwickelter sein, denn Higgs bemerkt, dass man bei den Hauptlinien von A bemerke, dass jede von ihnen wieder doppelt ist.

396. Wir werden bei Besprechung der für die Linienspectra aufgestellten Theorien sehen, dass Stoney meint, man könne die Entstehung der Serien von Paaren und Triplets erklären durch die Annahme, ein Electron bewege sich in elliptischer Bahn, welche durch äussere Kräfte allmählich verändert wird. Diesen Gedanken hat er zur Erklärung des vorliegenden Spectrums weiter ausgeführt, und ich will mit seinen Deductionen[2]) schliessen.

Die Linien einer Serie rühren von der Bewegung ein und desselben Electrons her; Kopf und Schweif aber stammen von verschiedenen, wenn auch verwandten Bewegungen, was auch daraus ersichtlich sei, dass im Kopf die kurzwellige Componente der Paare stärker ist, im Schweif die langwellige. Die Paare entsprechen zwei Kreisbewegungen; also alle langwelligen Componenten der 14 oder mehr Paare des Schweifes entsprechen Kreisbewegungen in einem Sinn, die kurzwelligen entsprechen Kreisbewegungen im entgegengesetzten Sinn. Nun sind zwei Hypothesen nöthig: 1. dass alle kreisförmigen Partialbewegungen, die eine Doppelserie bilden, in einer Ebene liegen, und 2. dass die Amplitude des Electrons anfangs, d. h. gleich nachdem es durch ein zweites Molecel in Bewegung versetzt ist, am grössten sei. Damit ist es möglich, alle Bewegungen, welche die langwelligen Componenten erzeugen, zu einer zusammen zu setzen; die Bahn ist kein Kreis, sondern eine

1) G. Higgs, On the geometrical construction of the oxygen absorption lines great A, great B, and α of the solar spectrum. Proc. Roy. Soc. **54**. p. 200—208 (1893); auch Astron. & Astrophys. **12**. p. 547—554 (1893).

2) G. J. Stoney, On motions competent to produce groups of lines which have been observed in actual spectra. Rep. Brit. Ass. 1895, p. 610—612.

sich langsam zusammenziehende Spirale; und ebenso entspricht eine umgekehrt durchlaufene Spirale den kurzwelligen Componenten. Während diese Spiralen durchlaufen werden, können die Radien oder halben Amplitüden der Kreisbewegungen, aus denen die Spiralen zusammengesetzt sind, kürzer oder länger werden, je nachdem Energie an den Aether abgegeben, oder von ihm aufgenommen wird.

Die beiden Spiralbewegungen verbinden sich in jedem Augenblick zu einer elliptischen Bewegung, die so langgestreckt ist, dass sie fast eine lineare Schwingung repräsentirt. Sie ist nun folgenden fünf Störungen unterworfen: 1. Abnahme der Amplitüde. 2. Abnahme der Schwingungszeit. 3. Langsame Absidenbewegung in einer Richtung, die der entgegengesetzt ist, welche das Electron durchläuft. 4. Ein leichtes Flackern, darstellbar durch eine sehr flache Welle, die rasch auf der Ellipse herumläuft. 5. Langsame Veränderung der Ellipsenform, wie eine seculare Störung.

Eine solche Bewegung des Electrons würde den ganzen Schweif erzeugen von A, B, α und sonstigen Gruppen. Man kann sie Mega-Partialbewegung nennen; solche Bewegungen wären zu superponiren, um die wahre Bewegung des Electrons zu erhalten. — Für die Erzeugung des Kopfes finden wir eine ähnliche elliptische Bewegung nöthig; der Hauptunterschied liegt in dem Gesetz, nach welchen der Abfall der Amplitüde und der Schwingungsdauer stattfindet, und darin, dass die Flackerbewegung fehlt und die Absidenbewegung in entgegengesetzter Richtung verläuft.

Bei diesen Banden nimmt die Intensität nach Roth ab; das ist der Fall, wenn die Schwingungsdauer mit der Amplitüde abnimmt, während die Intensität nach Violett abnimmt, wenn die Schwingungsdauer zunimmt mit abnehmender Amplitüde. Wenn aber eine symmetrische Abnahme nach beiden Seiten vorhanden ist — bei einer Darstellung nach Schwingungszahlen — so zeigt das, dass die Schwingungsdauer bei Abnahme der Amplitüde constant bleibt.

Das legt folgende Erklärung für die Breite der Spectrallinien nahe, so weit dieselbe nicht auf dem Dopplerschen Princip beruht: es findet ein Austausch zwischen dem Molecel und dem Aether statt; das führt zu einer Abnahme der Amplitüde, die verbunden sein kann mit Abnahme, Constanz oder Zunahme der Schwingungsdauer, je nach dem Gesetz, welches die beiden Grössen verbindet. Je nachdem ist die Linie nach Violett, symmetrisch oder nach Roth verbreitert. Die einzelnen, ausserordentlich engen Linien, welche die Verbreiterung bilden, sind wahrscheinlich schon darum nicht einzeln zu sehen, weil sie durch die Dopplersche Wirkung verwischt werden. Diese feinen Banden beruhen also auf einem Austausch der Energie mit dem Aether, die deutlich sichtbaren Banden dagegen, wie die des Sauerstoffs, auf einer Uebertragung der inneren Energie eines Molecels auf ein anderes. „This may be briefly described by saying that the widths of the individual lines and their being in various ways shaded off are due to radiation, while that they are arranged in series is due to conduction."

ZWEITER ABSCHNITT.

Beziehungen zwischen Bandenspectren.

397. In der Einleitung ist ausgeführt, dass wir bei Aufsuchung von Gesetzmässigkeiten in den Spectren zwei Punkte ins Auge zu fassen haben, nämlich erstens die Lage der Linien in jedem Spectrum, und zweitens Beziehungen zwischen dem Bau der Spectra verwandter Elemente. Das, was über die erste Frage für Bandenspectra bekannt ist, ist in den vorhergehenden Paragraphen besprochen worden; es bleibt uns die zweite Frage, über die indessen trotz mancher Aeusserungen nichts Brauchbares bekannt ist.

Mitscherlich[1]), der zuerst die Existenz von Verbindungsspectren nachwies, glaubte Aehnlichkeiten zwischen ihnen zu entdecken. Die Spectra des Chlorids, Bromids und Jodids des Bariums sollen ähnlich gebaut sein, aber mit wachsendem Moleculargewicht nach längeren Wellen hin rücken. Auch für die entsprechenden Verbindungen von Ca und Sr soll Analoges gelten, ferner für die Oxyde von Ca und Sr, von Ba und Pb. Alle diese Angaben beruhen nicht auf Messungen, sondern auf kleinen Zeichnungen mit einem schwachen Apparat, und haben zweifellos keinen Anspruch auf wissenschaftlichen Werth.

Ganz ähnliche Betrachtungen macht bald darauf Lecoq[2]): das Baryumchlorür zeige sechs Linien; nehme man das Mittel aus den Wellenlängen je zweier, so ergebe sich derselbe Werth. Dasselbe sei beim Bromür der Fall; beim Jodür sei die Erscheinung nicht ganz klar, aber es seien zwei starke Linien vorhanden, aus deren λ er das Mittel nimmt:

	Chlorür		Bromür		Jodür	
Innere Gruppe . .	520.2 517.0	518.6	530.4 524.9	527.6		
Stärkste Gruppe .	524.1 513.6	518.8	535.8 520.6	528.2	570.7 537.6	549.1
Aeussere Gruppe .	531.2 506.4	518.8	541.0 514.9	527.9	-	
	Mittel	518.7		527.9		549.1

Um eine Gesetzmässigkeit in der Verschiebung dieser Schwerpunkte der Spectra zu finden, stellt Lecoq folgende Rechnung an:

	Mol.-Gew.	Differenzen	Schwerpunkt	Differenzen
Chlorür:	1301.2		518.7	
		556.8		9.2
Bromür:	1858.0		527.9	
		586.0		21.2
Jodür:	2440.0		549.1	

Nun will Lecoq sehen, in welcher Beziehung die Differenzen stehen: $556.8 : 9.2 = 586.0 : x$, $x = 9.7$. Das sei also fast die Hälfte des gefundenen

1) A. Mitscherlich, Ueber die Spectren der Verbindungen und der einfachen Körper. Pogg. Ann. **121**. p. 459—488 (1864).

2) Lecoq de Boisbaudran, Sur la constitution des spectres lumineux. C. R. **70**. p. 974—977 (1870).

Werthes. Was mit dieser Bemerkung anzufangen sein soll, verstehe ich nicht, und übergehe auch einige andere ähnliche Betrachtungen von Lecoq.

398. Wenn derartige Betrachtungen verständlich sind für das Jahr 1870, so sind sie nicht mehr entschuldbar für 1900. Aber an denselben Spectren arbeitet in diesem Jahr Friedländer[1]), ohne die Arbeit von Lecoq zu kennen. Er berechnet den Abstand der beiden stärksten Linien, findet im Chlorür 10.9 $\mu\mu$, im Bromür 15.2, im Jodür 23.4. Das Verhältniss sei: 1 : 1.3945 : 2.1468. Die Moleculargewichte verhalten sich wie

1 : 1.4274 : 1.8778.

Daraus folge das Gesetz: „Die Differenzen der Wellenlängen der beiden Hauptlinien des Baryum-Chlorides und Bromides sind den Moleculargewichten dieser Verbindungen direct proportional". Für das Jodür gelte freilich das Gesetz nicht. — Ferner wird der Quotient der Wellenlängen beider Linien gebildet; es findet sich für die drei Salze: 1.0212, 1.0292, 1.0434. Das ergebe das Gesetz: „Das Verhältniss der beiden Hauptlinien des Baryum-Chlorides, Bromides und Jodides ist constant".

Noch toller treibt Friedländer aber die Sache bei den Haloidverbindungen des Kupfers, deren Spectra er ebenfalls untersucht. In ihnen sollen viele Paare von Linien oder Banden vorkommen; von diesen sucht der Verfasser sich beliebige stärkere heraus und bildet den Quotienten aus den Wellenlängen der beiden Componenten. Diese Quotienten liegen für das Chlorid zwischen 1.017 und 1.005; aus allen wird das Mittel genommen, welches 1.0075 ist; für das Bromid liegen die Quotienten zwischen 1.018 und 1.004, Mittel 1.0096, für das Jodid zwischen 1.010 und 1.005, Mittel 1.0088. Daraus zieht dann Friedländer das fett gedruckte Gesetz: „Das Verhältniss analoger Linien des Barium- und Kupfer-Chlorides, Bromides und Jodides ist constant".

Es ist schwer verständlich, dass man die Kritiklosigkeit so weit treiben kann. Der Verfasser scheint nicht eingesehen zu haben, dass wenn er Quotienten zweier ziemlich nahe gelegenen Zahlen berechnet, er unter allen Umständen Werthe erhalten muss, die nur wenig grösser als 1 sind, ganz einerlei, ob die Zahlen Wellenlängen oder Jahreszahlen oder sonst etwas bedeuten. Wenn er dann ausserdem Zahlen wie 1.017 und 1.005 als gleich betrachtet, resp. nur durch Beobachtungsfehler verschieden, so sind beliebige Gesetze leicht zu finden; er scheint auch hier nicht eingesehen zu haben, dass er damit Messungsfehler von 40 und mehr A. E. annimmt. Wozu dann überhaupt noch messen?

399. Für die Linienspectren der Alcalien hatte Lecoq die richtige Bemerkung gemacht, dass sie mit wachsendem Atomgewicht nach Roth rücken, und die Vorstellung, dass ein Zusammenhang zwischen Atomgewicht und Lage des Spectrums vorhanden sein müsse, hat manche verkehrte Angaben hervor-

---

1) Siegfried Friedländer, Ueber die Bestimmung von Chlor, Brom und Jod durch Beobachtungen von Flammenspectren und über eine gesetzmässige Beziehung der beobachteten Haloidspectren. Inaug.-Dissert. Berlin 1900, bei Hanff & Sohn, Berlin.

gerufen. So behaupten Troost und Hautefeuille[1]), der Inductionsfunken durch Dämpfe der Chlorüre von C, Bo, Si, Ti, Zr erzeuge Spectra, in deren jedem drei Lichtmaxima vorhanden seien; diese und die ganzen Spectren rücken in der angegebenen Reihenfolge nach Violett. Ditte[2]) findet auf gleiche Weise in den Spectren von S, Se, Te je zwei Maxima, die nach Violett rücken und Aehnliches in anderen Fällen.

In ganz anderer Weise vergleicht viel später Hartley[3]) die Bandenspectra von S, Se, Te; er findet, dass mit zunehmendem Atomgewicht die Banden immer enger werden, und sagt: „Thus we see that increase in atomic mass causes shorter periods of recurrence of bands, while we know that it causes greater periods in the recurrence of lines.“ Diese Bemerkung halte ich nicht für berechtigt; erstlich kann man aus einem derart beobachteten Fall keinen allgemeinen Schluss für alle Elemente ziehen. Zweitens aber vergleicht offenbar Hartley hier die Banden mit den einzelnen Paaren oder Triplets der Linienspectra, deren Schwingungsdifferenz mit dem Atomgewicht zunimmt. Ich denke aber, man darf eine Bandenserie höchstens mit einer Linienserie vergleichen, nicht mit einem einzelnen Triplet, und wenn man die Dehnung der Linienserien etwa durch die Schwingungsdifferenz zwischen der vierten und fünften Linie einer Serie schätzt, so findet man, dass in den verwandten Gruppen diese Dehnung regellos zu- und abnimmt. Im Uebrigen möchte ich auf diese Abhandlung von Hartley hier ganz besonders hinweisen als auf eine reiche Fundgrube für Bandenspectra.[4])

Julius[5]) hatte aus den ultrarothen Spectren einiger Flammen den Schluss gezogen, die Lage der Maxima hinge mit dem Moleculargewicht zusammen. Er giebt folgende Tabelle:

Stoff	H_2O	CO	HCl	CO_2	COS	SO_2	HBr	P_2O_5
Moleculargew. .	18	28	36.5	44	60	64	81	142
Maximum in μ .	2.73	2.85	3.68	4.57	8.48	10.01	$>$ 15?	$>$ 80?

Abgesehen davon, dass der Ursprung dieser Emissions- oder Absorptionsbanden zum Theil recht unsicher ist, darf man doch auch nicht die Lage nur einer Bande berücksichtigen, wenn einzelne Stoffe deren mehrere haben.

1) E. Troost et P. Hautefeuille, Sur les spectres du carbone, du bore, du silicium, du titane et du zirconicum. C. R. **73**. p. 620—622 (1871).

2) A. Ditte, Sur les spectres du soufre, du sélénium et du tellure. C. R. **73**. p. 622—624 (1871); Sur les spectres des corps appartenants aux familles de l'azote et du chlore. C. R. **73**. p. 738—742 (1871).

3) W. N. Hartley, Flame spectra at high temperatures. Part. I. Oxy-hydrogen blowpipe spectra. Phil. Trans. **185** A. p. 161—212 (1894).

4) Siehe in gleichem Sinne noch eine neue Abhandlung von Hartley und H. Ramage, Banded flame-spectra of metals. Dublin. Trans. (2) **7**. p. 339—352 (1901).

5) W. H. Julius, Die Licht- und Wärmestrahlung verbrannter Gase. Verhandl. des Ver. zur Beförd. des Gewerbefleisses in Deutschland 1891. Auch Arch. Néerland. **22**. p. 310—384 (1888).

Ångström[1]) spricht sich daher auch gegen die Gültigkeit des Gesetzes aus und weist darauf hin, dass CO und CO_2 an derselbe Stelle eine Bande zu besitzen scheinen.

Dass Deslandres meint, die Zahl der Serien, welche sich in einer Bande vorfinde, deute auf die Zahl der Atome, die das emittirende Molecel zusammensetzen, ist schon früher erwähnt (§ 387).

400. Wie man aus dem Angeführten ersieht, sind wir nirgends über ziemlich kümmerliche Versuche zur Lösung der vorliegenden Frage hinausgekommen. Es fehlt vor allem an Beobachtungsmaterial. Um hier weiter zu kommen, — und die Arbeit würde gewiss lohnen, — wären zunächst einmal einige Dutzend Bandenspectra in Wellenlängen festzulegen; für viele Fragen würde es schon genügen, wenn auch nur die Lage der Kanten gegeben wäre, nebst der Angabe, ob die Banden nach Roth oder nach Violett abschattirt sind und ob Paare oder Triplets in ihnen besonders auffallen. Die wirkliche Ausmessung der Banden, Linie für Linie, wäre nur in einzelnen Fällen lohnend, um dem Gesetz der Serien weiter nachzuspüren; im Allgemeinen ist die Arbeit zu gross, um sie ohne bestimmtes Ziel vorzunehmen.

Die ersten Fragen, die sich aufdrängen, wären folgende: ist ein durchgehender Unterschied zwischen den Bandenspectren vorhanden, welche von Verbindungen und welche von Elementen herstammen? Lässt sich eine Bedingung dafür aufstellen, dass die Banden nach Roth oder nach Violett verlaufen? Wann bestehen die Serien aus Paaren, was zweifellos bisher viel häufiger beobachtet ist, als das Auftreten von Triplets? Erst wenn diese scheinbar einfachen Fragen und manche andere gelöst sind, wird es einen Sinn haben, auf Beziehungen zwischen den verschiedenen Spectren näher einzugehen. Dabei werden die Deslandresschen Gesetze als erste Annäherung sicher mit Erfolg zu gebrauchen sein, um die vielen Zahlen, welche eine beobachtete Bande darstellen, zu wenigen zusammen zu fassen, mit denen leichter zu operiren ist. Alle diese Fragen scheinen mir vorläufig weit wichtiger, als die Untersuchung der genauen Structur einer Bande.

DRITTER ABSCHNITT.

Linienspectra.

a) Aeltere Versuche.

401. Erheblich günstiger, als für die Bandenspectra, ist das Facit, welches man über unsere Kenntnisse der Gesetzmässigkeiten in Linienspectren ziehen kann. Freilich sind die Kenntnisse rein empirische, es ist noch nicht gelungen, theoretisch die Beobachtungen zu erklären, und erst wenn das geschehen ist, wird sich die grosse Fruchtbarkeit der bisher gefundenen Resultate ergeben.

---

1) K. Ångstöm, Études des spectres infra-rouges de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone. Öfvers. Kgl. Vetensk. Akad. Förh. **46**. p. 549—557 (1889).

Ich will den Stoff hier so vertheilen, dass ich zuerst die Beziehungen, welche für die Linien eines Spectrums aufgefunden worden sind, darlege, dann zu den Beziehungen zwischen verschiedenen Spectren übergehe, und endlich daran die theoretischen Untersuchungen über ihre Entstehung knüpfe.

Der erste, welcher eine Gesetzmässigkeit in einem Spectrum beobachtete, ist Mascart.[1]) Er sagt: „Un probleme important, que doit se proposer l'analyse spectral, est de savoir s' il existe une relation entre les differentes raies d'une même substance ou bien entre les spectres de substances analogues"; er liefert einen Beitrag zu dieser Frage, indem er darauf aufmerksam macht, dass im Spectrum des Na sechs Paare von Linien vorkommen, die ungefähr den gleichen Abstand hätten, und dass im Spectrum des Magnesiums die bekannte Gruppe b von drei Linien sich noch zweimal wiederhole.

In demselben Jahre sucht Lecoq[2]) nachzuweisen, dass sowohl im Spectrum des K wie in dem des Rb gesetzmässige Beziehungen vorliegen. Seine Angaben sind folgende:

		Differenzen
K: Mittel der zwei rothen Linien . .	7680	
„ von drei gelben Linien . .	5805	1875
„ der ersten grünen Gruppe .	5339	466
„ „ zweiten „ „ .	5107	232
„ „ dritten „ „ .	4946	161
Linie beobachtet von Thalén . .	4827	119
Violette Linie	4050	777

Die Differenzen 119, 161, 232 sollen eine geometrische Reihe bilden, wenn man 112 statt 119 setzt!

In ähnlicher Weise wird das zweite Spectrum behandelt, indem aus beliebig zusammengefassten Linien das Mittel genommen wird, und dann findet sich, dass drei Differenzen eine geometrische Reihe bilden. Wir können also über diese Betrachtung kurz weggehen.

Stoney[3]) fand die erste zahlenmässige Beziehung im Spectrum des Wasserstoffs: die Linien H_α, H_β, H_δ lassen sich als der 20., 27. und 32. harmonische Oberton einer Grundschwingung darstellen. Nach den damals genauesten Zahlen von Ångström reducirt aufs Vacuum nach Kettelers Messungen ergab sich:

Beobachtet	Berechnet
H_α 6563.93	$6563.86 = \frac{1}{20} \times 131277.14$
H_β 4862.11	$4862.12 = \frac{1}{27} \times 131277.14$
H_δ 4102.37	$4102.41 = \frac{1}{32} \times 131277.14$

1) E. Mascart, Sur les spectres ultra-violets. C. R. **69**. p. 337—338 (1869).

2) Lecoq de Boisbaudran, Sur la constitution des spectres lumineux. C. R. **69**. p. 445—451, 606—615, 657—664, 694—700 (1869).

3) G. J. Stoney, On the cause of the interrupted spectra of gases. Rep. Brit. Ass. 1870, Not. & Abstr. p. 41—43 (1870), auch Phil. Mag. (4) **41**. p. 291—296 (1871).

Als später Huggins in den Sternspectren die weiteren Linien des Wasserstoffs entdeckt hatte, fügte Stoney[1]) noch hinzu, dass sich H_γ und H_ε als der 32. und 35. harmonische Oberton einer anderen Grundschwingung darstellen lassen, und er meinte, die ultravioletten Linien ebenfalls als harmonische Obertöne zweier weiterer Grundschwingungen auffassen zu können[2]), wobei freilich die Ordnungszahlen zwischen 284 und 297, resp. zwischen 390 und 395 liegen. Wir wissen heute, nachdem Balmer das wahre Gesetz für die Wasserstofflinien gefunden hat, dass die erste Angabe von Stoney richtig war, die übrigen nicht.

Soret[3]) weist darauf hin, dass die ersten Linien der beiden ersten Magnesiumgruppen, deren Aehnlichkeit Mascart bemerkt hatte, sich wie $H\alpha$ zu $H\beta$ verhalten, also auch als der 20. und 27. Oberton betrachtet werden können; aber die dritte Gruppe ist dann nicht der 32., sondern nahezu der 31. Oberton. Auch im Spectrum des Cd könne man einige solche harmonische Beziehungen finden; ich führe die Zahlen nicht an, weil die neueren Messungen die Beziehungen nicht bestätigen.

Airy[4]) theilt mit, dass er vergebens nach Beziehungen zwischen den Linien der Metallspectra nach den Messungen von Kirchhoff gesucht habe.

Als die Heliumlinie D_3 gefunden war, hat man mehrfach versucht, ihren chemischen Ursprung zu erkennen, indem man sie zahlenmässig mit bekannten Linien in Verbindung brachte. Meist wurde sie für eine Wasserstofflinie gehalten. Zur Stütze dieser Ansicht führt z. B. d'Arrest[5]) an, es sei in Schwingungszahlen

$$D_3 - H_\alpha = \frac{1}{3}(H_\beta - H_\alpha) \text{ und } (H_\gamma)^3 = H_\beta H_\delta^2$$

oder

$$\log H_\gamma - \log H_\delta = \frac{1}{3}(\log H_\beta - \log H_\delta).$$

Auch für die drei damals bekannten Nebellinien sollen diese beiden Beziehungen gelten. Liveing und Dewar[6]) versuchen in gleicher Weise D_3 mit der Coronalinie und zwei anderen von Young in der Chromosphäre oft beobachteten Linien in Beziehung zu bringen, und stellen gleichzeitig eine Beziehung im Spectrum des Li auf. Sie geben folgende Tabelle:

1) G. J. Stoney, On a new harmonic relation between the lines of hydrogen. Nat. **21**. p. 508 (1880).

2) Siehe in: W. Huggins, On the photographic spectra of stars. Phil. Trans. **171**, II. p. 669—690 (1880), auf p. 678—679, Anmerkung.

3) J. L. Soret, On harmonic ratios in spectra. Phil. Mag. (4) **42**. p. 464—465 (1871), auch Arch. sc. phys. et nat. (2) **42**. p. 82—84 (1871).

4) G. B. Airy, Corrections to the computed lengths of waves of light published in the Phil. Trans. of the year 1868. Proc. Roy. Soc. **20**. p. 21—22 (1871).

5) H. d'Arrest, Ueber die Position der Lichtlinie D_3 im Protuberanzspectrum. Astr. Nachr. **79**. Nr. 1873, p. 1—3 (1872).

6) G. D. Liveing and J. Dewar, Note on the unknown chromospheric substance of Young. Proc. Roy. Soc. **28**. p. 475—477 (1879).

Wasserstoff	Lithium	Magnesium	Chromosph. Subst.
1) 6563.9	1) 6706	1) 5183	1) 7055
2) 4862.1	2) 6102	2) 3837.8	2) 5874.9 = D_3
3) 4340	3) 4970	3) 3335	3) 5315.9 = Coronalinie
4) 4102.4	4) 4604		4) 4471.2
	5) 4130		
Verhältniss der Wellenlängen:			
1 : 2 : 4	1 : 3 : 5	1 : 2 : 3	$1:3:4 = \frac{1}{20}:\frac{1}{26.5}:\frac{1}{31.6}$
$= \frac{1}{20}:\frac{1}{27}:\frac{1}{32}$	$= \frac{1}{20}:\frac{1}{26.9}:\frac{1}{31.6}$	$= \frac{1}{20}:\frac{1}{27}:\frac{1}{31.1}$	und $2:3 = H_\beta : H_\gamma$

402. Damit sind alle Resultate [1] über gesetzmässige Beziehungen, welche bis zum Jahre 1880 gefunden waren, angeführt; sie sind sämmtlich ohne Bedeutung bis auf die drei Wasserstofflinien von Stoney. Dass die Ergebnisse so überaus dürftig sind, liegt im Wesentlichen daran, dass man in ganz falscher Richtung suchte, nämlich nach harmonischen Beziehungen. Dazu waren die meisten wohl unbewusst durch die Verhältnisse bei musicalischen Instrumenten gekommen; Stoney [2]) freilich hat theoretisch beweisen wollen, dass harmonische Beziehungen vorhanden sein müssten: er sagt, wie auch die Aetherbewegungen beschaffen sein mögen, immer kann man die Beziehung zwischen der Verschiebung eines Aethertheilchens und der Zeit durch eine Curve darstellen, welcher sich nach jeder Erregung wiederholt. Diese Curve lässt sich dann nach dem Fourierschen Theorem in Sinuscurven zerlegen, deren Schwingungsdauern $\frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4} \ldots$ der ursprünglichen Periode sind; einzelne Coefficienten können 0 werden, d. h. es können einzelne Linien fehlen, aber die vorhandenen müssen harmonische Beziehungen zeigen. Der Fehler in diesem Schlusse liegt offenbar darin, dass die Bewegungen, welche die Linien erzeugen, sich nicht immer in gleicher Weise wiederholen, die Curve also nicht periodisch ist und sich nicht nach Fourier zerlegen lässt.

Es ist ein grosses Verdienst von Schuster [3]), dass er dem Suchen nach harmonischen Beziehungen definitiv ein Ende gemacht hat. Er geht in folgender Weise vor: In jedem linienreichen Spectrum müssen sich, wenn wir die Quotienten aller Wellenlängen bilden, natürlich auch zufällig einige Quotienten finden, welche dem Verhältniss kleiner ganzer Zahlen sehr nahe liegen. Es handelt sich also darum, zu entscheiden, ob die Zahl solcher gefundenen Quotienten grösser oder kleiner ist, als wir sie bei Annahme einer willkürlichen

1) Gute Zusammenstellungen dieser und weiterer Resultate und eine Kritik derselben findet man bei A. Schuster, The genesis of spectra. Rep. Brit. Ass. 1882, p. 120—143, und bei V. A. Julius, Over de lineaire spectra der elementen en over de dubbellijnen in de spectra van Natrium, Magnesium en Aluminium. Natuurk. Verh. Kon. Akad. te Amsterdam **26.** (1888), auch Ann. éc. polyt. de Delft **5.** p. 1—117, 118—128 (1889).

2) G. J. Stoney, On the cause of the interrupted spectra of gases. Phil. Mag. (4) **41.** p. 291—296 (1871).

3) A. Schuster, On harmonic ratios in the spectra of gases. Proc. Roy. Soc. **31.** p. 337—347 (1881). Siehe auch Nat. **20.** p. 533 (1879).

Vertheilung der Linien erwarten sollten. Nur im ersten Falle würden wir schliessen können, dass wirklich gesetzmässige harmonische Verhältnisse vorhanden sind. Um zu einer solchen Entscheidung zu gelangen, schlägt Schuster zwei Wege ein, je nachdem es sich um linienarme oder sehr linienreiche Spectra handelt.

Im ersten Falle benutzt er eine Hülfstafel, in welcher die Verhältnisse aller ganzen Zahlen unter 100 ausgerechnet sind. Wir wollen diese Quotienten A nennen. Er berechnet die Quotienten der Wellenlängen je zweier Spectralinien (sie sollen B heissen), und sucht nun in der Hülfstafel die beiden Quotienten A_1 und A_2, welche jedem B am nächsten liegen. Nun wird die Differenz zwischen B und dem nächstliegenden A dividirt durch $A_1 - A_2$. Der so erhaltene Quotient muss immer zwischen 0 und 0.5 liegen; sind keine harmonischen Beziehungen als Gesetz für die Spectrallinien maassgebend, so müssen wir erwarten, dass der Mittelwerth aller in der angegebenen Weise gebildeten Quotienten für ein Spectrum 0.25 werden muss. Diese Rechnung hat Schuster für das Spectrum des Mg, Na, Cu, Ba und für einige Eisenlinien durchgeführt und die Resultate in folgender Tabelle zusammengestellt:

1	2	3	4
Mg	7	18	0.2626
Na	10	40	0.2399
Cu	15	101	0.2430
Ba	26	303	0.2592
Fe	149	10404	0.2513

In Colonne 1 steht der Name des Elementes, in 2 die Zahl der herausgezogenen Linien, — es sind nur die damals besten Messungen von Thalén benutzt, — in 3 die Zahl der gebildeten Quotienten B, in 4 endlich der Mittelwerth. Man sieht deutlich, dass diese alle um 0.25 herumliegen, also nicht mehr harmonische Verhältnisse der Linien vorhanden sind, als man bei ganz willkürlicher Vertheilung der Linien erwarten kann.

403. Für linienreiche Spectra, wie das des Eisens, ist eine andere Methode geeigneter: man kann mit Hülfe der Wahrscheinlichkeitsrechnung berechnen [1]), wie oft bei einer gegebenen Anzahl willkürlich vertheilter Linien der Quotient je zweier sich nahezu durch ganze Zahlen unter 10 oder zwischen 10 und 20 u. s. w. wird ausdrücken lassen, und damit die wirklich in einem Spectrum gefundene Anzahl vergleichen. Es fragt sich nur, was man unter „nahezu" verstehen will. Schuster nimmt hier zwei verschiedene Grenzen, nämlich 0.0000505 und 0.0000705, d. h. er betrachtet z. B. bei der ersten Grenze einen Quotienten als $=\frac{3}{4}$, wenn er sich zwischen 0.7500505 und 0.7499495 findet. In der folgenden Tabelle sind die Rechnungen für beide Grenzen angegeben; in ihr bedeutet z. B. die erste Zeile, dass man im Eisenspectrum erwarten

1) Die Art der Berechnung sehe man bei Schuster.

sollte, 52 Mal Verhältnisse zweier Wellenlängen zu finden, die durch einen Quotienten mit Zahlen kleiner als 10 dargestellt werden, wenn man die kleinere Fehlergrenze nimmt, dagegen 77 solcher Fälle, wenn man die grössere Fehlergrenze nimmt. In der That aber sind in den beiden Fällen nur 48, resp. 64 gefunden, es sind also weniger harmonische Verhältnisse vorhanden, als man bei ganz willkürlicher Vertheilung der Linien erwarten sollte:

	Fehlergrenze ± 0.0000505		Fehlergrenze 0.0000755	
	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet
0—10	48	52	64	77
10—20	180	206	250	308
20—30	329	363	469	544
30—40	478	521	664	779
40—50	625	679	912	1015
50—60	777	837	1163	1251
60—70	886	968	1318	1447
70—80	924	896	1337	1340
80—90	667	629	989	940
90—100	253	241	393	361

Die Zahlen zeigen aufs deutlichste, dass von dem Vorkommen harmonischer Beziehungen anders als zufällig keine Rede sein kann; fast überall sind die beobachteten Zahlen kleiner, als die berechneten.

Aber zweierlei fällt auf: erstlich, dass bei grosszahligen Quotienten das nicht mehr gilt, und zweitens, dass bei der kleineren Fehlergrenze die beobachtete Zahl der berechneten näher kommt oder sie häufiger überschreitet. Man hätte das Gegentheil erwartet. Schuster untersucht daher noch kleinere Fehlergrenzen und findet, dass das Verhältniss für harmonische Beziehungen noch günstiger wird. Er schliesst im Ganzen aus seiner Untersuchung des Eisens: 1. Es ist eine wirkliche Ursache vorhanden, welche dem Gesetz harmonischer Beziehungen entgegenwirkt, die durch Zahlen kleiner als 70 ausgedrückt werden. 2. Nach Eliminirung dieser ersten Ursache wird die Tendenz sichtbar, dass die Quotienten zweier Wellenlängen sich Quotienten ganzer Zahlen nähern. 3. Wahrscheinlich existirt ein noch unentdecktes Gesetz für die Lage der Linien, welches in einzelnen Fällen in das Gesetz harmonischer Beziehungen übergeht.

404. In einem vortrefflichen Bericht, welchen Schuster[1]) im folgenden Jahre der British Association über den Bau der Spectra liefert, und in welchem auch die eben besprochenen Resultate mitgetheilt werden, macht er darauf aufmerksam, dass aber doch zweifellos Gesetzmässigkeiten in den Spectren vorhanden sind. So zeigt sich oft, dass characteristische Gruppen sich wiederholen: im Na-Spectrum finden sich im Sichtbaren sechs Paare, deren Abstand allmählich kleiner wird, wenn man zu kürzeren Wellenlängen geht; aber eine zahlenmässige Beziehung zwischen den Abständen ergiebt sich nicht, noch weniger, wenn man die ultravioletten Paare berücksichtigt, welche Liveing und Dewar gefunden hatten. Ebenso haben letztere im K-Spectrum

1) A. Schuster, The genesis of spectra. Rep. Brit. Ass. 1882, p. 120—143.

eine fünfmalige Wiederholung einer Gruppe von fünf Linien gefunden. Das bekannte Magnesiumtriplet wiederholt sich im Ultraviolett noch dreimal. In allen diesen Fällen rücken die Gruppen enger zusammen, wenn man zu kürzeren Wellenlängen geht, sie bilden eine Art von Bande. Diese Tendenz, sich in Banden oder Serien zu ordnen, ist besonders auffallend bei den Wasserstofflinien [1]), deren Zahl durch Huggins damals auf 13 gestiegen war. Dasselbe zeigt sich namentlich bei den eigentlichen Bandenspectren, wie z. B. dem des Jods, wo wir Reihen von Kanten haben, die selbst wieder eine Bande bilden, so dass wir von Banden von Banden sprechen können; vielleicht seien sogar Banden dritter Ordnung vorhanden.

Das Aufsuchen solcher Banden (oder Serien) sei also besser als Ziel zu nehmen, als das Suchen nach harmonischen Beziehungen.

405. In der Zwischenzeit hatten Liveing und Dewar ihre spectroscopischen Untersuchungen begonnen, die wichtige Beiträge zu unserer Frage geliefert haben. Zuerst beobachten sie nur den sichtbaren Theil der Spectren beim Na bemerken sie [2]), dass die Paare, deren sie 13 finden, abwechselnd schärfer und unschärfer sind, nach Violett zu schwächer werden und enger an einander rücken. Die ganze Linienreihe, ausser D, sehe wie die Wiederholung derselben Gruppe in harmonischer Progression aus; aber sie meinen, jede Gruppe bestehe aus sechs Linien. Sie suchen wieder nach harmonischen Beziehungen, ihre Resultate übergehe ich. — Das Spectrum des K besteht ebenso aus Gruppen von je vier Linien, die alle unscharf sind; die Gruppen werden schwächer und rücken näher aneinander, wenn man nach Violett hin geht. — Dann [3]) finden sie für Li einige neue Linien; alle Linien bilden eine Progression, nicht unähnlich der des Na, sie sind abwechselnd scharf und unscharf und rücken allmählich näher zusammen. Auch hier werden wieder harmonische Beziehungen ausgerechnet. — Endlich [4]) wird das Spectrum des Mg ins Ultraviolett hinein verfolgt; es findet sich eine Serie von Triplets, die abwechselnd scharf und unscharf, schwächer und stärker sind und einander näher rücken. „The series resembles in general character the sodium and the potassium series, and we cannot resist the inference that they must be harmonically related, though they do not follow a simple harmonic law."

1) Die Wasserstofflinien im sichtbaren Spectrum waren schon von Plücker mit H_α, H_β, H_γ, H_δ bezeichnet worden. Als dann Huggins in den weissen Sternen eine ultraviolette Linienserie fand, wusste er natürlich zunächst nicht, dass es sich um die Fortsetzung der Wasserstofflinien handle, und nannte die ultravioletten Linien α, β, γ ..... Schuster bemerkt hier, nachdem die Zusammengehörigkeit erkannt sei, müsse man die Bezeichnung ändern und die Linien von Huggins H_ε, H_ζ, H_η ... nennen. Dieser eigentlich selbstverständliche Vorschlag ist indessen nicht berücksichtigt worden, so dass H. C. Vogel ihn später erneuert. Seitdem ist die Bezeichnung allgemein geworden.

2) G. D. Liveing and J. Dewar, On the spectra of sodium and potassium. Proc. Roy. Soc. **29**. p. 398—402 (1879).

3) G. D. Liveing and J. Dewar, On the spectra of magnesium and lithium. Proc. Roy. Soc. **30**. p. 93—99 (1880).

4) G. D. Liveing and J. Dewar, Investigations on the spectrum of magnesium Proc. Roy. Soc. **32**. p. 189—203 (1881).

Eine besonders reiche Ernte solcher Beziehungen machen aber Liveing und Dewar[1]), als sie die ultravioletten Spectra mehrerer Elemente untersuchen. Sie sagen hier: „We have already, in describing the visible spectra of the alcali metals and that of magnesium, called attention to probable harmonic relations between the lines. This relation manifests itself in three ways, first, by the repetition of similar groups of lines; secondly, by a law of sequence in distance between successive repetitions of the same group as they decrease in wave-length, and thirdly, a law of sequence, as regards quality, and alternation of sharper and more diffuse groups, with a gradually increasing diffuseness and diminishing intensity of all the related groups as the wave-length diminishes.

The first relationship has long since been noticed in the case of the sodium lines which recur in pairs, and we have observed that the potassium lines between the extreme red and violet pairs are repetitions of a quadruple group, while the lithium lines are single, and one set of those of magnesium triplets. We now record a second harmonic series of potassium lines which appear to be pairs, and the violet pair, and possibly the red pair too, belong to this series. Lithium shows a second harmonic series of single lines high up on the scale. Calcium gives a long series of well marked triplets; zinc likewise gives a series of triplets; aluminium gives pairs, and in the highest region triplets; thallium gives a series which seem to be quadruple groups with two of the four lines in each of much greater intensity than the rest. The alternations of sharper and more diffuse groups are generally apparent and very marked in the cases of calcium and zinc. The diminishing distance and intensity and increasing diffuseness of successive repetitions of the same group as the wave-length diminishes, are in all the cases mentioned very plain. In all these cases the different lines forming a group are tolerably close to one another, so that successive repetitions of a group do not overlap one another, but it may be that in other cases the lines forming one group may be so far apart that the most refrangible line of one group may be more refrangible than the least refrangible line of the next repetition of the group; the group and their sequence will thus be much less easily recognised.“

In einer Anmerkung fügen sie dann noch hinzu, dass sie unter einer „harmonischen Serie“ nicht eine Serie von harmonischen Obertönen verstehen wollen, wie sie etwa eine gleichförmige gespannte Saite giebt, sondern nur eine Reihe gesetzmässig zusammenhängender Schwingungen, wie sie etwa von einer Glocke gegeben werden. In diesem Sinne ist denn der Ausdruck auch später von anderen noch häufig gebraucht worden. Da er aber leicht zu Irrthümern Veranlassung giebt, wird man besser nur von einer Serie sprechen.

1) G. D. Liveing and J. Dewar, On the ultra-violet spectra of the elements. Phil. Trans. **174**, I. p. 187—222 (1883), siehe Part. II. Im Auszug auch Proc. Roy. Soc. **34**. p. 122—123 (1882). Siehe auch: On the circumstances producing the reversal of spectral lines of metals. Cambr. Proc. **4**. p. 256—265 (1882), und G. D. Liveing, The ultra-violet spectra of the elements. Proc. Roy. Instit. **10**. p. 245—252 (1883).

Der Gewinn, welchen die Arbeiten von Liveing und Dewar für unsere Frage gebracht haben, ist also: 1. die Auffindung einer ganzen Anzahl von weiteren Elementen, in denen Regelmässigkeiten in die Augen fallen; 2. die Erkenntniss, dass die sich wiederholenden Gruppen verschiedenes Aussehen haben, theils schärfer, theils unschärfer sind, und dass diese beiden Gruppen ziemlich regelmässig abwechseln. Dagegen haben Liveing und Dewar fast überall die Gruppen falsch aufgefasst, indem sie zwei oder mehr nahe zusammen liegende Paare als eine Gruppe betrachten, und indem sie die scharfen und unscharfen Gruppen zu einer Serie zusammenfassen.

406. Einen erheblichen Fortschritt verdanken wir weiter Hartley[1]). Es ist oben angegeben, dass Schuster keine Regelmässigkeit zwischen den Abständen der Componenten von Paaren und Triplets fand, so dass ihr wirklicher Zusammenhang zweifelhaft blieb. Hartley befolgt nun den alten Vorschlag von Stoney, statt der Wellenlängen die Schwingungszahlen einzuführen, und da ergiebt sich, zum Theil dank seiner eigenen besseren Messungen, dass die Schwingungsdifferenzen zwischen den Componenten in jeder Serie für alle Glieder dieselben sind, ein Gesetz, welches sich inzwischen desto genauer bestätigt hat, je genauer die Messungen geworden sind. Die übrigen Betrachtungen von Hartley betreffen Beziehungen zwischen den Spectren verschiedener Elemente und sind daher nicht an dieser Stelle zu erwähnen.

407. Einen ganz verfehlten Versuch macht Nordenskiöld[2]). Er meint, die Linien vieler Elemente liessen sich durch eine Formel darstellen

$$\lambda = a^n k$$

oder

$$\log \lambda = \log k + n \log a = k_1 + n \triangle,$$

wo für n ganze Zahlen (aber nicht die Reihe der ganzen Zahlen) einzusetzen sind, während a und k zwei für das betreffende Element characteristische Constanten sind. Er findet das für H, Li, Rb, Mg, As, Au, C. Neueren Messungen gegenüber halten seine Berechnungen nicht Stand. Man kann freilich immer eine leidliche Uebereinstimmung erzielen, wenn man die Grösse $\triangle$ nur genügend klein nimmt. So könnte man auch das Gesetz aufstellen: $\lambda = A + nB$; wenn man B gleich 1 A. E. macht und n passende ganzzahlige Werthe giebt, wird man nie Fehler erhalten, die grösser als 0.5 A. E. sind. Das scheinbare Gesetz von Nordenskiöld besagt also nichts.

b) Linienserien.

408. Wenn die Existenz von Linienserien in den Spectren auch zweifellos gemacht war, so war es doch noch in keinem Falle gelungen, die ganze

---

1) W. N. Hartley, Note on certain photographs of the ultra-violet spectra of elementary bodies. J. chem. soc. **41** (oder (2) **22**.) p. 84—90 (1882): On homologous spectra. J. chem. soc. **42** (oder (2) **23**.) p. 390—400 (1883). Siehe auch Phil. Mag. (5) **31**. p. 359—363 (1891); Chem. News **72**. p. 256—257 (1895).

2) A. E. Nordenskiöld, Om ett enkelt förhållende mellan våglängderna i en del ämnens spectra. Öfvers. K. Vet. Ak. Förh. 1887, Nr. 7, p. 471—478. Auch C. R. **105**. p. 988—995 (1887).

Serie in einer Gleichung zusammen zu fassen. Das that zuerst Balmer[1]) für die ersten Linien des Wasserstoffs, von welchen ihm nur vier nach den Messungen von Ångström bekannt waren. Indem er den kleinsten gemeinsamen Factor dieser Linien aufsuchte, fand er ihn zu h = 3645.6. Die vier Linien ergaben sich durch Multiplication mit $\frac{9}{5}, \frac{4}{3}, \frac{25}{21}, \frac{9}{8}$. Diese Factoren bilden scheinbar keine gesetzmässige Reihe; wenn man aber den zweiten und vierten mit vier multiplicirt und dividirt, sieht man sofort, dass die Zähler $3^2, 4^2, 5^2, 6^2$ werden, die Nenner gleich denselben Zahlen vermindert um vier. Balmer schreibt daher die Coefficienten $\frac{m^2}{m^2 - n^2}$, wo m und n ganze Zahlen sind. Nimmt man n = 1, so erhält man für die erste Serie die Factoren: $\frac{4}{3}, \frac{9}{8}, \frac{16}{15}, \frac{25}{24} \ldots$; für n = 2 bekommt man: $\frac{9}{8}, \frac{16}{12}, \frac{25}{21}, \frac{36}{32} \ldots\ldots$ Diese zweite Serie umfasst also alle Linien der ersten, aber noch je eine dazwischen. Ebenso könnte man weitere Serien mit n = 3, n = 4, ... erhalten.

n = 2 entspricht nun den Wasserstofflinien, wie folgender Vergleich mit Angström zeigt:

	Gemessen	Berechnet
H_α	6562.10	6562.08 = $\frac{9}{5}$ h
H_β	4860.74	4860.8 = $\frac{4}{3}$ h
H_γ	4340.1	4340.0 = $\frac{25}{21}$ h
H_δ	4101.2	4101.3 = $\frac{9}{8}$ h

Für einige folgende Linien würde sich ergeben: 3969.65, 3888.64, 3834.98, 3797.5, 3770.2.

Balmer wandte sich nun an Prof. Hagenbach in Basel, der ihm mittheilte, dass Huggins[2]) in den weissen Sternen und H. W. Vogel[3]) im Geisslerrohr weitere Wasserstofflinien gefunden habe, die recht genau mit den berechneten übereinstimmen. Allerdings wird die Differenz grösser mit abnehmender Wellenlänge, aber es war unbekannt, wie weit die Genauigkeit der Zahlen von Vogel und Huggins geht. Gehen wir daher gleich zu den späteren weit genaueren Messungen über. Solche sind von Cornu[4]) und von Ames[5]) an Geisslerröhren gemacht.

1) J. J. Balmer, Notiz über die Spectrallinien des Wasserstoffs. Verhandl. d. Naturf. Ges. in Basel **7**. p. 548—560 und 750—752 (1885), und Wiedem. Ann. **25**. p. 80—87 (1885).

2) W. Huggins, On the photographic spectra of stars. Phil. Trans. **171**. p. 669—690 (1880).

3) H. W. Vogel, Ueber die Spectra des Wasserstoffs, Quecksilbers und Stickstoffs. Berl. Ber. 1879, p. 586—604. Siehe auch Berl. Ber. 1880, p. 192—198.

4) A. Cornu, Sur le spectre ultra-violet de l'hydrogène. J. de phys. (2) **5**. p. 341—354 (1886).

5) J. S. Ames, On some gaseous spectra: Hydrogen, Nitrogen. Phil. Mag. (5) **30**. p. 48—58 (1890).

Ich stelle hier die Messungen zusammen:

Huggins	Vogel	Cornu	Ames
			6563.04
			4861.49
		4339.5	4340.66
		4101.0	4101.85
	3969	3968.9	3970.25
3887.5	3887	3887.8	3889.15
3834	3834	3834.5	3835.6
3796	3795	3796.9	3798.0
3767.5	3769	3769.4	3770.7
3745.5	—	3749.8	3750.15
3730.0	—	3733 6	3734.15
3717.5	—	3720.6	3721.8
3707.5	—	3710.7	3711.9
3699.0	—	—	—

Die Differenzen beruhen zum Theil auf verschiedenen Annahmen für die Wellenlänge der D-Linien, zum Theil auf Messungsfehlern.

Um die Balmersche Formel zu prüfen, reducirt Ames seine Messungen aufs Vacuum; er findet, dass dann die Constante h den Werth 3647.20 erhält, und die Vergleichung zwischen Beobachtung und Rechnung liefert folgende Tabelle:

m	Beobachtet	Berechnet	Diff.	$\frac{1}{\lambda}$
3	6564.97	6564.96	— 0.01	15233.2
4	4862.93	4862.93	0.00	20563.7
5	4342.00	4341.90	— 0.10	23030.9
6	4103.11	4103.10	— 0.01	24371.8
7	3971.40	3971.4	0.0	25180.0
8	3890.3	3890.3	0.0	25705.0
9	3836.8	3836.7	— 0.01	26063.4
10	3799.2	3799.2	0.0	26321.3
11	3771.9	3771.9	0.0	26511.8
12	3751.3	3751.4	+ 0.1	26657.4
13	3735.3	3735.6	+ 0.3	26771.6
14	3722.8	3723.2	+ 0.4	26861.5
15	3712.9	3713.2	+ 0.3	26933.2

Die Uebereinstimmung ist sehr gut, namentlich, wenn man bedenkt, dass die kürzesten gemessenen Wellenlängen sehr schwach und wenig scharf sind. Es schien danach kaum zweifelhaft, dass die einfache Balmersche Formel die Wasserstoffserie absolut genau darstellt.

409. Später sind noch weitere Wasserstofflinien gefunden worden: von Hale[1]) im Spectrum einer Protuberanz, mit den Wellenlängen: 3704.0, 3697.4, 3691.5, 3686.7; von Deslandres[2]) ebenfalls in einer Protuberanz; er giebt

1) G. E. Hale, Astron. & Astrophys. **11.** p. 618 (1892).

2) H. Deslandres, Résultats nouveaux sur l'hydrogène, obtenus par l'étude spectral du soleil. C. R. **115.** p. 222—225 (1892).

die Schwingungszahlen, reducirt aufs Vacuum, und vergleicht sie mit den nach der Balmerschen Formel berechneten:

gefunden: 26989.0, 27036.5, 27079.5, 27114.0, 27146.0, 27170.0
berechnet: 26989.8, 27638.7, 27079.7, 27114.2, 27144.8, 27169.4

Dann theilt Pickering[1]) mit, dass im Spectrum des Canopus noch zwei Linien photographirt seien, so dass nun die Linien für m = 3 bis m = 23 bekannt sind.

Endlich hat Evershed[2]) die Wasserstoffserie erheblich weiter verfolgt, wohl bis zur erreichbaren Grenze, in dem sogen. Flash-Spectrum und dem Spectrum von Protuberanzen. In der folgenden Tabelle sind die beobachteten und die berechneten Werthe zusammengestellt. Die gemessenen Wellenlängen sind nach den von Kayser und Runge bestimmten Brechungsexponenten der Luft auf das Vacuum reducirt worden. Die Constante der Balmerschen Formel, welche Evershed schreibt

$$\lambda = \frac{1}{\alpha} \frac{m^2}{m^2 - 4}$$

ist aus den Werthen von Rowland für die drei Linien H_α, H_β, H_γ berechnet zu

$$\alpha = 27418.75,$$

damit ist die ganze Serie berechnet.

Bezeichnung	m	Beobachtet	Berechnet	Differenz
α	3	—	6563 07	—
β	4	4860.9	4861.52	— 0.6
γ	5	4341.0	4340.63	+ 0.4
δ	6	4102.3	4101.90	+ 0.4
ε	7	—	3970.22	—
ζ	8	3889.21	3889.20	+ 0.01
η	9	3835.60	3835.53	+ 0.07
ϑ	10	3798.05	3798.04	+ 0.01
ι	11	3770.78	3770.77	+ 0.01
ϰ	12	3750.25	3750.30	— 0.05
λ	13	3734.54	3734.51	+ 0.03
μ	14	3722.04	3722.08	— 0.02
ν	15	3712.14	3712.11	+ 0.03
ξ	16	3703.99	3704.00	— 0.01
ο	17	3697.22	3697.29	— 0.07
π	18	3691.71	3691.70	+ 0.01
ϱ	19	3687.05	3686.97	+ 0.08
σ	20	3682 93	3682.95	— 0.02
τ	21	3679.48	3679.49	— 0.01
υ	22	3676.43	3676.50	— 0.07
φ	23	3673.84	3673.90	— 0.06
χ	24	3671.53	3671.48	+ 0.05
ψ	25	3669.52	3669.60	— 0.08
ω	26	3667.70	3667.82	— 0.12
	27	3666.15	3666.24	— 0.09
	28	3664.71	3664.82	— 0.11
	29	3663.40	3663.54	— 0.14
	30	3662.14	3662.40	— 0.26
	31	3661.16	3661.35	— 0.19
	∞	Theoret.Ende	3646.13	

1) W. H. Pickering, The ultra-violet hydrogen spectrum. Astron. & Astrophys. 12. p. 171 (1893).

2) J. Evershed, Wave-length determinations and general results obtained from a detailed examination of spectra photographed at the solar eclipse of January 22, 1898. Phil. Trans. 197, A. p. 381—413 (1901).

Darin liegt eine glänzende Bestätigung für eine genaue Gültigkeit der Balmerschen Formel. Die Differenzen sind kleiner, als die wahrscheinlichen Fehler der Bestimmungen. Evershed macht noch darauf aufmerksam, dass der Serie der immer schwächer werdenden Wasserstofflinien sich ein continuirlicher Streif anschliesst; vielleicht repräsentirt er den Rest der Serie, die ja noch unendlich viele Linien bis zu ihrem theoretischen Ende besitzt.

410. Unmittelbar nach Auffindung der Balmerschen Formel knüpft Cornu[1]) an die Wasserstoffserie an. Er hatte sich schon früher mit den selbstumkehrbaren Linien beschäftigt und macht nun darauf aufmerksam, dass sie besonders Seriencharacter zeigen. Er sagt: „Il semble, qu'avec l'élévation de température le spectre tende vers un aspect limite, celui d'un fond brillant continu, dépouillé de toute raie autre que celle de la série régulière des raies spontanément renversés.“ Die Zahl der Elemente, welche Serien geben, sei ziemlich gross, aber am schönsten ausgeprägt seien diese bei Wasserstoff, Aluminium und Thallium. Er misst die Linien dieser beiden Elemente, und findet in jedem zwei Serien, die nach seiner Meinung ebenso gebaut sind, wie die Serie der Wasserstofflinien. Wenn man nämlich die Serien in verschiedenem Maassstab zeichnet, so dass z. B. die erste Linie einer Aluminiumserie mit einer Linie des Wasserstoffs zusammenfällt, und etwa die 10. Linie mit der 10. folgenden des Wasserstoffs, so fallen alle Linien zusammen. Es muss also ein linearer Zusammenhang zwischen beiden Serien bestehen, oder anders ausgedrückt, die Abstände je zweier analoger Linien müssen alle in demselben Verhältniss stehen. Cornu berechnet die Gleichungen:

für Al: $\lambda_1 = 47.30 + 0.43783\,h$, $\lambda_2 = 47.18 + 0.43678\,h$

für Tl: $\lambda_1 = 94.61 + 0.29776\,h$, $\lambda_2 = 111.31 + 0.75294\,h$[2]),

wo λ_1 und λ_2 Linien der beiden Serien und h die Wellenlänge der entsprechenden Wasserstofflinie ist.

Cornu schliesst daher: „Dans les spectres métalliques, certaines séries de raies spontanément renversables présentent sensiblement les mêmes lois de répartition et d'intensité que les raies de l'hydrogène.“ Die Serien müssten sich durch dieselbe Function ausdrücken lassen, und er nennt sie fonction hydrogénique.

Die Annahmen Cornus haben sich nicht bestätigt; genauere Messungen zeigen, dass der Quotient aus den Abständen der Linien, z. B. des Al und des Wasserstoffs nicht constant ist. Ich lasse in der folgenden Tabelle[3]) die Zahlen, welche das zeigen, für die beiden längeren Serien folgen; die Zahlen geben die Quotienten der Differenzen der Wellenlängen analoger Linien:

1) A. Cornu, Sur les raies spontanément renversables et l'analogie de leurs lois de répartition et d'intensité avec celles des raies de l'hydrogène. C. R. **100**. p. 1181 - 1188 (1895), auch J. de phys. (2) **5**. p. 93—100 (1886).

2) In dieser Formel muss ein Druckfehler vorhanden sein; siehe V. A. Julius, Ann. éc. polytechn. Delft **5**. p. 123 (1889).

3) Siehe H. Kayser und C. Runge, Ueber die Spectren von Aluminium, Indium und Thallium. Abh. Berl. Akad. 1892.

Wasserstoff	Aluminium	Quotient	Thallium	Quotient
1701.55	514.19	0.3022	607.95	0.3573
520.83	200.92	0.3858	210.86	0.4049
238.81	103.64	0.434	100.91	0.4226
131.60	58.79	0.447	56.79	0.4315
81.10	35.86	0.442	35.57	0.439
53.55	23.39	0.437	23.50	0.439
37.6	15.96	0.424	16.42	0.437
27.3	10.94	0.401	12.04	0.441
20.55			9.01	0.438
16.0			6.96	0.435
12.35			5.57	0.450
10.1			4.42	0.438

Auch die Annahme, dass mit steigender Temperatur nur die Serien übrig bleiben, lässt sich in keinem Fall beweisen, so verlockend dies auch erscheinen mag, wenn man die leicht umkehrbaren Linien der Serien als die Hauptschwingungen der Atome betrachtet. Im Bogenspectrum sind meist noch viele andere Linien vorhanden, und im Funkenspectrum, welches man ja gewöhnlich höherer Temperatur zuzuschreiben liebt, treten sogar die Serienlinien zurück.

Aber die Cornusche Abhandlung hat wieder vier weitere Serien kennen gelehrt und damit die Vermuthung bestärkt, dass solche Serien eine wichtige Rolle in den Linienspectren spielen.

411. Hartley hatte zuerst gezeigt, dass wenn man statt der Wellenlängen Schwingungszahlen nimmt, die Triplets in dem Spectrum des Cd identisch werden, ebenso in mehreren anderen Spectren.

Auf theoretischer Grundlage will V. A. Julius[1]) zeigen, dass gleiche Schwingungsdifferenzen sich zahlreich in den Spectren vorfinden müssen. Helmholtz hat gezeigt, dass wenn zwei Wellen von endlicher Schwingungsweite zusammenwirken, ausser der nach dem Princip von der Superposition sich ergebenden Resultante auch noch Wellen entstehen, welche Combinationstöne genannt werden, deren Schwingungszahlen gleich der Differenz und gleich der Summe der Schwingungszahlen der Componenten sind. Julius meint, dasselbe müsse für Lichtschwingungen gelten, wir müssten also erwarten, in Spectren mit starken Linien auch solche Linien zu finden, welche den Combinationstönen entsprechen. Das würde sich darin äussern, dass dieselbe Schwingungsdifferenz häufig vorkommt; haben wir nämlich etwa im Ultraroth Linien mit den Schwingungszahlen A, B, C, D, E, F, G, H, so würden sich im Sichtbaren oder Ultravioletten Linien finden mit den Schwingungszahlen:

$$A+E,\ B+E,\ C+E,\ D+E$$
$$A+F,\ B+F,\ C+F,\ D+F$$

1) V. A. Julius, Over de lineaire spectra der elementen en over de dubbellijnen in de spectra van Natrium, Magnesium en Aluminium. Natuurk. Verh. der kon. Akad. v. Wetensch. te Amsterdam **26**. (1888), auch Ann. école polyt. de Delft **5**. p. 1—117, 118—128 (1889).

A + G, B + G, C + G, D + G
A + H, B + H, C + H, D + H,

Diese Linien würden viermal die Schwingungsdifferenz A-B, viermal A-C, u. s. w. ergeben, es würden also bei der Anwesenheit von Summations- oder Differenztönen eine grosse Anzahl von constanten Schwingungsdifferenzen auftreten.

Um die Richtigkeit dieser Folgerung zu prüfen, berechnet Julius mit Wahrscheinlichkeitsrechnung, wie viele gleiche Schwingungsdifferenzen man erwarten dürfe, wenn man annimmt, in einem Spectrum seien n Linien ganz willkürlich vertheilt; mit den so berechneten Zahlen vergleicht er die in einigen Spectren wirklich gefundenen. Zuerst nimmt er Wasserstoff. Die Zahlen von Ångström und Huggins geben erheblich mehr gleiche Schwingungsdifferenzen, als man erwarten sollte, die von Ångström und Cornu dagegen nicht, und Julius ist geneigt, daraus auf grössere Genauigkeit bei Huggins zu schliessen, was aber bekanntlich nicht der Fall ist und nicht sein konnte wegen der geringen Dispersion, mit welcher Huggins die Sternspectren allein erhalten konnte. Dann werden Cu, Rb, Ag, O, Na, Mg, Al untersucht, und auch hier sehr zahlreiche gleiche Schwingungsdifferenzen nachgewiesen.

Diese Thatsachen aber beweisen nicht, wie Julius damals annahm, eine Bestätigung seiner Theorie. Für H war das Resultat nur zufällig durch die Zahlen von Huggins hervorgebracht, aber wir wissen heute, dass von Combinationstönen in dieser Serie keine Rede ist. Bei den andern Elementen dagegen, mit Ausnahme wohl von O, ist die Erscheinung richtig beobachtet, und das ist der Hauptfortschritt, welchen diese Arbeit bringt, aber sie beruht nur auf dem sicher ganz anders zu erklärenden Umstand, dass diese Elemente Serien von Paaren oder Triplets besitzen.

Man erkennt somit, dass der eingeschlagene Weg nicht zur Entscheidung der Hypothese von Julius führt, und ein anderer Versuch von Ames[1]) zeigt, dass die Hypothese nicht berechtigt ist. Man sollte erwarten, dass in erster Linie sehr starke Spectrallinien Combinationsschwingungen liefern werden; Ames untersucht in dieser Richtung das an starken Linien reiche Calciumspectrum, findet aber keine einzige Combinationslinie.

412. Damit sind alle wesentlichen Arbeiten angegeben, welche etwa bis zum Jahre 1890 gefundene Gesetzmässigkeiten in Spectren enthalten. Wie man sieht, waren eine ganze Anzahl wichtiger Beobachtungen gemacht, und es sieht so aus, als hätte es leicht sein müssen, allgemeinere Gesetze daraus abzuleiten. Aber man muss bedenken, dass neben dem Richtigen auch sehr viel Falsches sich unter den Angaben befand, und dass gleichzeitig wohl grosses Misstrauen gegen alle Angaben über Gesetzmässigkeiten herrschte. Dasselbe war beson-

1) J. S. Ames, On relations between the lines of various spectra, with special reference to those of cadmium and zinc, and a redetermination of their wave-lengths. Phil. Mag. (5) **30.** p. 33—48 (1890).

ders hervorgerufen durch die erst später zu besprechenden Arbeiten, in welchen man versucht hatte, Beziehungen zwischen den Spectren verschiedener Elemente zu finden, und welche fast alle mit mehr Phantasie als Kritik gemacht worden waren.

Aber nun wurde ziemlich gleichzeitig von zwei verschiedenen Seiten eine ernsthafte Bearbeitung der Frage in Angriff genommen, von Rydberg einerseits, von Kayser und Runge andererseits, die im Wesentlichen zu ganz denselben Resultaten führten.

Die erste Publication stammt von Runge[1]), welcher 1888 in der British Association mittheilte, dass sich in einer ganzen Anzahl von Spectren Linienserien vom Character der Wasserstoffserie nachweisen lassen. Die Linien jeder Serie können durch einen Ausdruck von der Form

$$\frac{1}{\lambda} = a + bn^{-1} + cn^{-2} \quad \text{oder} \quad \frac{1}{\lambda} = a + bn^{-2} + cn^{-4},$$

wo n die Reihe der ganzen Zahlen durchläuft, dargestellt werden. Die Balmersche Formel erscheint also als besonders einfacher Specialfall dieser Ausdrücke. Ihre ursprüngliche Form

$$\lambda = h\frac{m^2}{m^2 - 4}$$

verwandelt sich, wenn man sie reciprok schreibt, also die Schwingungszahl einführt, in

$$\frac{1}{\lambda} = A + Bn^{-2}.$$

Runge theilt mit, dass solche Serien in den Spectren von Li, Na, K, Tl, Sn, Zn, Mg gefunden seien.

Diese Angaben beruhten auf der Benutzung des vorliegenden Zahlenmaterials; aber es zeigte sich bald, dass dasselbe durchaus nicht ausreicht, um die Frage zu untersuchen. Die Wellenlängen waren vielfach so ungenau bestimmt, dass einerseits grosse Abweichungen zwischen den berechneten und beobachteten Zahlen vorkamen, welche es unsicher machten, ob die Uebereinstimmung nicht nur ein Zufall sei, welche andererseits zur Annahme von Serien führen konnte, wo solche nicht vorliegen. So erwies sich z. B. später die Angabe, im Sn sei eine Serie vorhanden, als falsch. Wir hatten daher schon im Jahre 1887 uns der gewaltigen Aufgabe unterzogen, die Wellenlängen aller zu besprechenden Elemente neu zu bestimmen, um nur auf Grund eigener Beobachtungen die Untersuchung durchzuführen. Dazu musste zuerst ein Grundstock von Normalen durch das ganze Spectrum geschaffen werden, und wir konnten 1888[2]) ein Wellenlängenverzeichniss des Eisenspectrums vorlegen, welches auf die Normalen von Rowland begründet war. Weiter zeigten sich als sehr störend für die im Kohlebogen erzeugten Spectra die von der Kohle herrührenden

1) C. Runge, On the harmonic series of lines in the spectra of the elements. Rep. Brit. Ass. 1888, p. 576—577.

2) H. Kayser und C. Runge, Ueber die Spectren der Elemente. Abhandl. der Berl. Akad. 1888.

Banden; wir [1]) sahen uns gezwungen, erst diese einigermaassen zu studiren, und konnten erst 1890 die Spectra der fünf Alcalien [2]) veröffentlichen, die sich nun als vollkommen gesetzmässig gebaut herausstellten. Im folgenden Jahre brachten wir [3]) die Spectra von Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, welche sich bis auf Ba ebenfalls als gesetzmässig gebaut herausstellten, wenn auch nur ein Theil der Linien von den Serien aufgenommen wurde. 1892 folgten die Spectra [4]) von Cu, Ag, Au, und von Al, In, Tl.

Für eine genauere Prüfung der Gesetze hatte es sich als wünschenswerth herausgestellt, die Wellenlängen auf das Vacuum zu reduciren: aber die Brechungsexponenten der Luft waren für kleine Wellenlängen nicht bekannt, und daher führten wir eine Bestimmung der Dispersion der Luft [5]) im Jahre 1893 durch. In demselben Jahre erschien dann noch eine Abhandlung [6]), welche die Spectra von Sn, Pb, As, Sb und Bi enthielt und in ihnen eine neue Art von Gesetzmässigkeit nachwies.

413. Inzwischen hatte Rydberg sich der gleichen Arbeit unterzogen, aber er benutzt einfach das vorliegende Beobachtungsmaterial. Dadurch erleichtert er sich einerseits die Arbeit, andererseits erschwert er sie sich. Denn wie sich herausgestellt hat, haben die zusammengehörenden Linien gleiches Aussehen, so dass Spectralphotographien vielfach die Serien ohne alle Rechnung erkennen lassen. Es ist bewunderungswerth, wie gut im Allgemeinen Rydberg trotz der schlechten Beobachtungen das Richtige getroffen hat; wo er sich nach meiner Meinung irrt, ist gewöhnlich schlechtes Beobachtungsmaterial schuld. Es ist aber nicht zu verkennen, dass Rydberg zu sehr geneigt ist, die Resultate zu verallgemeinern, ohne ihre Gültigkeit in jedem Falle nachgewiesen zu haben, und dass er manchmal gute Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung sieht, wo sie recht schlecht ist. Da er die Fehlergrenzen der Beobachtungen nicht kannte, konnte er freilich in einzelnen Fällen sehr erhebliche Fehler für möglich halten.

1) H. Kayser und C. Runge, Ueber die Spectren der Elemente. 2. Abschnitt. Ueber die im galvanischen Lichtbogen auftretenden Bandenspectra der Kohle. Abhandl. der Berl. Akad. 1889.

2) H. Kayser und C. Runge, Ueber die Spectren der Elemente. 3. Abschnitt. Ueber die Linienspectren der Alcalien. Abhandl. der Berl. Akad. 1890. Auch Wied. Ann. **41**. p. 302—320 (1890).

3) H. Kayser und C. Runge, Ueber die Spectren der Elemente. 4. Abschnitt. Ueber die Linienspectren der Elemente der zweiten Mendelejeff'schen Gruppe. Abhandl. der Berl. Akad. 1891. Auch Wied. Ann. **43**. p. 384—409 (1891).

4) H. Kayser und C. Runge, Ueber die Spectren der Elemente. 5. Abschnitt. Ueber die Spectren von Kupfer, Silber und Gold. Abhandl. der Berl. Akad. 1892. Auch Wied. Ann. **46**. p. 225—243 (1892). — Ueber die Spectren der Elemente. 6. Abschnitt. Ueber die Spectren von Aluminium, Indium, Thallium. Abhandl. der Berl. Akad. 1892. Auch Wied. Ann. **48**. p. 126—149 (1893).

5) H. Kayser und C. Runge, Die Dispersion der Luft. Abhandl. der Berl. Akad. 1893. Im Auszug Wied. Ann. **50**. p. 293—315 (1893).

6) H. Kayser und C. Runge, Ueber die Spectren von Zinn, Blei, Arsen, Antimon, Wismuth. Abhandl. der Berl. Akad. 1893. Auch Wied. Ann. **52**. p. 93—113 (1894).

Rydbergs erste Veröffentlichung [1]) stammt aus dem Jahre 1890; sie giebt einen kurzen Auszug aus der späteren ausführlichen Abhandlung, leidet aber besonders an der Uebertragung der für einzelne Elemente gefundenen Gesetze auf alle. Dann folgt die sehr ausführliche Arbeit [2]) in demselben Jahre. Nach der Aufschrift ist sie im November 1889 der schwedischen Academie überreicht; da sie indessen unsere Veröffentlichung vom Herbst 1890 bespricht, muss Rydberg sie wenigstens zum Theil später umgearbeitet haben. Ich will hier dann noch zwei Veröffentlichungen von Rydberg [3]) aus dem Jahre 1897 erwähnen, in welchen er die gleiche Gesetzmässigkeit, welche Kayser und Runge in ihrer zuletzt erwähnten Arbeit gefunden hatten, für Cu und Argon nachweist.

Um die Geschichte dieser Untersuchungen zu vervollständigen, muss ich noch zwei vortreffliche Arbeiten von Runge und Paschen [4]) erwähnen, welche die Spectren von He und von O, S, Se behandeln und einige bis dahin geltende Annahmen als unrichtig erwiesen.

414. Sowohl Kayser und Runge, als Rydberg haben ihre Gesetze auf Schwingungszahlen, nicht auf Wellenlängen der Spectrallinien aufgebaut; es zeigt sich eben sehr bald, dass sich so die Gesetze sehr viel einfacher darstellen lassen, worauf schon das Gesetz der constanten Schwingungsdifferenz für Paare und Triplets. welches Hartley gefunden hatte, hinwies.

Die Schwingungszahl N für eine Wellenlänge λ ist gegeben durch

$$N = \frac{v}{\lambda},$$

wo v die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes unter den Bedingungen der Temperatur und des Druckes bedeutet, auf welche sich λ bezieht. Nennt man die Fortpflanzungsgeschwindigkeit im Vacuum v_0, die Wellenlänge der betreffenden Linie im Vacuum λ_0, und den Brechungsexponent der Luft unter den Bedingungen der Beobachtung n, so ist bekanntlich

$$\lambda_0 = n\,\lambda, \text{ also } N = \frac{v_0}{\lambda_0} = \frac{v_0}{n\,\lambda}.$$

Man müsste somit den Brechungsexponenten der Luft für jede Wellenlänge kennen, um die wahre Schwingungszahl zu berechnen. Das war aber nicht der Fall, als die Gesetze aufgestellt wurden, es waren damals nach den

1) J. R. Rydberg, Ueber den Bau der Linienspectren der chemischen Grundstoffe. Zs. physik. Chem. **5**. p. 227—232 (1890), auch Phil. Mag. (5) **29**. p. 331—337 (1890), und C. R. **110**. p. 394—397 (1890).

2) J. R. Rydberg, Recherches sur la constitution des spectres d'émission des éléments chimiques. Kgl. Svenska Vet.-Akad. Handl. **32**. Nr. 11 (1890).

3) J. R. Rydberg, On triplets with constant differences in the line spectrum of copper. Astrophys. J. **6**. p. 239—243 (1897). On the constitution of the red spectrum of Argon. Astrophys. J. **6**. p. 338—348 (1897).

4) C. Runge und F. Paschen, Ueber das Spectrum des Helium. Berl. Ber. 1895, p. 639—643, 759—763 (1895), auch Astrophys. J. **3**. p. 4—28 (1896). — Ueber die Serienspectra der Elemente Sauerstoff, Schwefel und Selen. Wied. Ann. **61**. p. 641—686 (1897), auch Astrophys. J. **8**. p. 70—101 (1898).

Beobachtungen von Ketteler, Lorenz und Mascart nur die Brechungsexponenten für sichtbare Farben bekannt, welche zeigten, dass in diesen Grenzen n zwischen etwa 1.000292 und 1.000295 liege. Da dieser Factor, mit welchem λ zu multipliciren ist, sich also im sichtbaren Theil nur um etwa 3 auf eine Million ändert, so musste man nicht nur, sondern durfte auch in erster Annäherung n als constant betrachten. Da es ferner bei allen Gesetzen nur auf relative Werthe ankommt, so konnte man jetzt n ganz fortlassen, ebenso $v_0 = 1$ setzen, also statt der wirklichen Schwingungszahl die ihr sehr nahe proportionale Grösse $\frac{1}{\lambda}$ nehmen. Das ist denn auch sowohl von uns, als von Rydberg gemacht worden.

Aber es kann dadurch in allerdings seltenen Fällen wohl ein kleiner Fehler hervorgebracht werden. Wir werden sehr bald zu besprechen haben, dass das Gesetz der constanten Schwingungsdifferenz ein besonders wichtiges Kriterium abgiebt. Wenn die Linien der Paare oder Triplets nahe bei einander liegen, so wird die Schwingungsdifferenz nicht merkbar geändert, wenn man statt N die ihr proportionale Grösse $\frac{1}{\lambda}$ nimmt, da die Brechungsexponenten n sich von einer Linie (etwa eines Paares) zur andern kaum ändern. Wenn aber der Abstand der Linie so gross wird, wie etwa bei den Triplets des Quecksilbers, so kann die Veränderlichkeit gegen die Grösse der Beobachtungsfehler schon in Betracht kommen, es würden die Schwingungsdifferenzen mit abnehmender Wellenlänge immer kleiner werden, da in derselben Richtung die Brechungsexponenten immer schneller wachsen.

Eine genaue Berechnung ist nun möglich geworden, nachdem Kayser und Runge in der oben citirten Arbeit die Brechungsexponenten der Luft zwischen den Wellenlängen 5630 und 2360 bestimmt haben. Es fand sich, dass bei 0° und 760 mm der Brechungsexponent sich darstellen lässt durch

$$10^7 (n_0 - 1) = 2878.7 + 13.16\,\lambda^{-2} + 0.316\,\lambda^{-4},$$

wenn die λ in $\mu\mu$ gemessen sind. Für andere Temperaturen gilt bekanntlich die Beziehung

$$n_t - 1 = \frac{n_0 - 1}{1 + \alpha t},$$

wo α der Ausdehnungscoefficient der Luft 0.00367 ist.

Runge[1]) hat später gefunden, dass man wenigstens angenähert obige Formel bis zu $\lambda = 1850$ extrapoliren kann, wenn auch vielleicht der Brechungsexponent hier etwas schneller wächst.

Ich lasse eine Tabelle folgen, welche sehr bequem ist, um Wellenlängen, die nach Rowland's Normalen bestimmt worden sind, also für 20° C und 760 mm gelten, auf das Vacuum zu reduciren. Es ist dazu die in der Tabelle angegebene Zahl zu der in A. E. gemessenen Wellenlänge hinzu zu addiren.

1) C. Runge, Die Wellenlängen der ultravioletten Aluminiumlinien. Wied. Ann. **55**. p. 44—48 (1895).

λ	zu addiren	Differ.	λ	zu addiren	Differ.	λ	zu addiren	Differ.
2000	0.635	19	4100	1.135	25	6100	1.659	26
2100	0.654	20	4200	1.160	26	6200	1.685	26
2200	0.674	21	4300	1.186	26	6300	1.711	27
2300	0.695	22	4400	1.212	27	6400	1.738	27
2400	0.717	22	4500	1.239	26	6500	1.765	26
2500	0.739	23	4600	1.265	26	6600	1.791	26
2600	0.762	23	4700	1.291	26	6700	1.817	27
2700	0.785	24	4800	1.317	26	6800	1.844	27
2800	0.809	24	4900	1.343	26	6900	1.871	27
2900	0.833	24	5000	1.369	26	7000	1.898	27
3000	0.857	25	5100	1.395	26	7100	1.925	26
3100	0.882	24	5200	1.421	27	7200	1.951	27
3200	0.906	25	5300	1.448	27	7300	1.978	26
3300	0.931	25	5400	1.475	26	7400	2.004	26
3400	0.956	26	5500	1.501	26	7500	2.030	27
3500	0.982	25	5600	1.527	27	7600	2.057	27
3600	1.007	25	5700	1.554	27	7700	2.084	26
3700	1.032	26	5800	1.581	26	7800	2.110	27
3800	1.058	25	5900	1.607	26	7900	2.137	27
3900	1.083	26	6000	1.633	26	8000	2.164	
4000	1.109	26						

Ich habe in den folgenden Berechnungen der Serien nicht die Reduction aufs Vacuum vorgenommen, sondern die Zahlen und Rechnungen so gegeben, wie sie veröffentlicht worden sind. Die Arbeit der Umrechnung wäre recht erheblich gewesen, und in weitaus den meisten Fällen sind die Bestimmungen nicht genau genug, um die Arbeit zu lohnen.

415. Wenn ich jetzt zur Besprechung der Gesetzmässigkeiten in den Linienspectren übergehe, so will ich zuerst den Hauptunterschied zwischen Kayser und Runge einerseits, Rydberg andererseits hervorheben, dann aber die Resultate von Kayser und Runge besprechen und nur die von Rydberg gefundenen Abweichungen, welche unbedeutend sind, daran knüpfen.

Wie schon bemerkt, wird die Formel von Balmer, wenn man Schwingungszahlen statt der Wellenlängen einführt:

$$\frac{1}{\lambda} = a - \frac{4a}{n^2},$$

wo n die Reihe der ganzen Zahlen von 3 an durchläuft. Es liegt nahe, für andere Elemente, bei welchen sich diese einfache Gleichung als unbrauchbar erweist, bei welchen aber augenscheinlich auch Serien vorhanden sind, diese Formel zu erweitern, indem man annimmt, $\frac{1}{\lambda}$ sei eine Function von n oder n^2, welche sich in eine gut convergente Reihe nach negativen Potenzen entwickeln lässt, so dass schon wenige Glieder der Reihe genügen. Man wird daher Ausdrücke von der Form

$$\frac{1}{\lambda} = A + B n^{-1} + C n^{-2}$$

oder

$$\frac{1}{\lambda} = A + B n^{-2} + C n^{-4}$$

oder andere Ausdrücke nehmen, die z. B. auch die erste und dritte, oder zweite und dritte Potenz enthalten könnten. Da in der Balmerschen Formel die zweite Potenz vorkommt, liegt es nahe, in der allgemeinen Formel die zweite und vierte Potenz zu nehmen, und wir haben in der That gefunden, dass im Allgemeinen diese Formel den besten Anschluss giebt.[1])

Man wird sich aber immer bewusst bleiben müssen, dass eine solche Formel nicht den wahren Ausdruck darstellt, sondern dass es nur die gut convergente Entwicklung des noch unbekannten Ausdruckes ist, dass also in Wahrheit noch höhere Glieder fehlen. Das äussert sich, wie wir sehen werden, darin, dass wenn die Formel aus kurzen Wellenlängen berechnet ist, sie die sehr langen Wellenlängen schlecht darstellt, fast stets zu kleine Wellenlängen oder zu grosse Schwingungszahlen dafür ergiebt. Es würde sich durch Hinzunahme höherer Glieder mit den Potenzen 5 oder 6 natürlich dieser Fehler beseitigen lassen; solche Glieder würden ja grade nur in den langen Wellen, den kleinen Werthen von n, stark wirken, für die höheren Werthe von n aber fast wirkungslos bleiben.

Wir haben uns trotzdem auf 3 Glieder beschränkt, und zwar, weil mit ihnen die Serien bis auf die erste Linie schon sehr gut dargestellt werden, besonders aber aus dem Grunde, weil mit zunehmender Zahl der Glieder ihre Coefficienten immer weniger genau bestimmbar werden. Man kann für die Coefficienten der höheren Glieder erheblich verschiedene Werthe nehmen, ohne den Anschluss an die Beobachtungen wesentlich zu ändern, wenn man die Coefficienten der ersten Glieder entsprechend ändert.[2]) Es verlieren also alle Constanten durch Hinzunahme höherer Glieder an Bedeutung, die Formel sinkt immer mehr zu einer einfachen Interpolationsformel herab.

Wie man aus den folgenden Tabellen ersehen wird, ist der Anschluss unserer Formel ein sehr guter. Man kann im Allgemeinen sagen, dass sie die Beobachtungen ungefähr mit der erreichten Genauigkeit der Messung darstellt. Nur einige wenige Serien, z. B. die des Al und eine des Tl passen erheblich schlechter. Einige andere Abweichungen, welche über die Fehlergrenze hinausgehen, erklären sich dadurch, dass die Linien in Wahrheit mehrfach sind, aber nur einfach gemessen wurden: da die meisten, zu Serien gehörenden Linien leicht breit werden, kann dadurch die scheinbare Genauigkeit der Messung illusorisch sein.

Man könnte nun vielleicht meinen, auch unsere dreigliedrige Formel sei nichts Anderes als eine Interpolationsformel. Das ist indessen nicht der Fall; wenn man andere Ausdrücke probirt, überzeugt man sich leicht, dass von einem ähnlich guten Anschluss nicht die Rede ist; selbst bei einer Interpolationsformel mit 4 Constanten ist der Anschluss an die Beobachtungen unvergleichlich schlechter, als mit unserer Formel mit 3 Constanten. Das soll nacher (§ 420) an einer Serie des K gezeigt werden.

---

1) Nicht in allen Fällen, siehe §§ 443, 444, 448.

2) C. Runge giebt eine mathematische Betrachtung über diese Verhältnisse; siehe H. Kayser und C. Runge, Abh. der Akad. 1891. Note im Anhang.

416. Rydberg benutzt zur Darstellung der Serien den Ausdruck

$$\frac{1}{\lambda} = A + \frac{B}{(m+\mu)^2},$$

wo m die Reihe der ganzen Zahlen durchläuft und μ durch passende Wahl des Anfangswerthes von m zwischen 0 und 1 gelegt wird. Die Betrachtungen, durch welche Rydberg zu dieser Gestalt der Gleichung gelangt, sollen später (§ 439) gegeben werden. Der Anschluss an die Beobachtungen ist ungefähr eben so gut, wie durch unsere Formel, in manchen Fällen schlechter, in anderen besser. In der That enthält der Ausdruck ja auch 3 Constanten, A, B und μ. Entwickelt man ihn in eine Reihe, so lauten die drei ersten Glieder

$$\frac{1}{\lambda} = A + B\,m^{-2} - 2\,\mu\,B\,m^{-3} = A + B\,m^{-2} + C\,m^{-3}.$$

Der einzige Unterschied ist also, dass die zweite und dritte Potenz von m genommen wird, bei uns die zweite und vierte. Für die grössten Wellenlängen ist fast durchweg der Anschluss der Rydbergschen Formel noch schlechter, als der unserer Formel; also auch sie stellt in Wahrheit nur die ersten Glieder einer Reihenentwicklung dar, und müsste vervollständigt etwa lauten

$$\frac{1}{\lambda} = A + \frac{B}{(m+\mu)^2} + \frac{C}{(m+\mu)^4} + \ldots.$$

Nach Rydbergs eigener Angabe ist freilich sein Ausdruck einfacher als der unsere, indem er nur 2 Constanten enthalte; Rydberg behauptet nämlich, die Constante B sei für alle Serien die gleiche und zwar dieselbe, welche in der Balmerschen Formel für Wasserstoff vorkommt. Aber diese Behauptung ist unrichtig, man kommt damit zu Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten Wellenlängen, welche den möglichen Beobachtungsfehler manchmal um das Hundertfache übertreffen. Auch dafür soll nachher ein Beispiel gegeben werden.

Auch bei Kayser und Runge zeigt sich als experimentelles Ergebniss, dass die Constante B nur innerhalb enger Grenzen bei den verschiedenen Elementen variirt, nämlich für alle Elemente, bei denen Serien gefunden sind, zwischen 109625 bei Li und 155562 bei Al liegt, während Rydberg dafür 109721.6 setzt (wenn $\frac{1}{\lambda}$ fünfziffrig geschrieben wird), was sich in 109704.1 verändert, wenn man die Rowlandschen Wellenlängen statt der Ångströmschen nimmt. Es ist also möglich, dass wenn das wahre Gesetz für die Serien gefunden ist, die B entsprechende Grösse sich als constant erweisen wird; in den Reihenentwicklungen ist sie es nicht.

417. Vergleichen wir die beiden Ausdrücke von Kayser und Runge und von Rydberg, so scheinen sie mir für genauere Rechnung gleichwerthig, wenn man die Constanz von B bei Rydberg fallen lässt; die geschlossene Form von Rydberg ist eben nur scheinbar, in Wahrheit ist es auch eine Reihe. Andererseits ist es nicht zu verkennen, dass die Rydbergsche Formel für angenäherte Rechnung, wenn man B als constant betrachtet, weit bequemer ist, und dass

auch die Constante μ für Durchführung einiger Rechnungen besonders geeignet ist. Auch darauf werde ich an anderer Stelle (§ 451) zurückkommen.

Schuster[1]) sagt in Betreff der beiden Formeln, die Einfachheit der Rechnung mit dem Ausdruck von Kayser und Runge würde diesen vorziehen lassen; aber Rydbergs Formel bringe besser die Regelmässigkeiten und Unregelmässigkeiten in der Vertheilung der Linien, unabhängig von einer speciellen Form der Gleichung, heraus. Um das zu erkennen, schreibe man

$$\frac{m+\mu}{\sqrt{B}} = \frac{1}{\sqrt{A-\frac{1}{\lambda}}}.$$

Die Schwingungszahl A des Endes der Serie könne durch irgend ein graphisches Verfahren ermittelt werden, wenn genügend viele Glieder der Serie beobachtet sind. Dann folgt: die reciproken Quadratwurzeln aus den Differenzen zwischen A und den Schwingungszahlen der Linien bilden nahezu eine arithmetische Progression. Wollen wir untersuchen, wie weit eine Serie diesem Gesetz folgt, so berechnen wir zuerst die rechte Seite mit einem angenäherten Werth von A; systematische Abweichungen von der arithmetischen Progression kann man durch kleine Aenderungen corrigiren, wobei δA eine Differenz

$$\frac{\delta A}{\sqrt{\left(A-\frac{1}{\lambda}\right)^3}}$$

hervorbringt. Der Werth von B ergiebt sich dann ohne Weiteres, da die sich folgenden Zahlen der arithmetischen Reihe um $\frac{1}{\sqrt{B}}$ differiren.

418. Nach diesen Vorbemerkungen wende ich mich nun zu den einzelnen Elementen, und zwar zuerst zu den Alcalien.

Lithium zeigt im Bogen Linien, die in der ersten Colonne der folgenden Tabelle eingetragen sind:

λ	Fehler-grenze	Intens. u. Character	Hauptserie n	Hauptserie berechnet	1 Nebenserie n	1 Nebenserie berechnet	2 Nebenserie n	2 Nebenserie berechnet
8127.3	?	?					3	8192
6708.2	0.2	10 r	6	6600.08				
6103.77	0.03	10 r			3	6103.77*		
4972.11	0.1	7 uR					4	4972.11*
4602.37	0.1	9 r			4	4602.37*		
4273.44	0.2	5 uR					5	4273.44*
4132.44	0.2	8 d			5	4132.44*		
3985.94	0.2	3 uR					6	3985.94*
3915.2	0.2	6 d			6	3915.40		
3838.3	3.0	1 uR					7	3835.47
3794.9	5.0	5 d			7	3795.25		
3718.9	5.0	3 d			8	3721.15		
3670.6	5.0	1 d			9	3672.01		
3232.77	0.03	8 r	4	3232.77*				
2741.39	0.03	6 r	5	2741.39*				
2562.60	0.03	5 r	6	2562.60*				
2475.13	0.1	4 r	7	2475.33				
2425.55	0.1	3 r	8	2425.56				
2394.54	0.2	1 r	9	2394.25				
2373.9	?	?	10	2373.15				
2359.4	?	?	11	2364.22				

1) A. Schuster, Profs. C. Runge and F. Paschen's researches on the spectra of oxygen, sulphur and selenium. Nat. 57. p. 320—321 (1898).

Die erste Colonne enthält die Wellenlängen nach den Messungen von Kayser und Runge. Nur die erste ultrarothe Linie ist von Lehmann[1]) photographisch erhalten, die beiden letzten Linien von Liveing und Dewar, aber ihre Angaben sind auf das Rowlandsche System der Wellenlängen reducirt. Dasselbe soll in allen weiteren Fällen geschehen, wo ich fremde Linien übernehme, ohne dass ich es jedesmal bemerke.

Die zweite Colonne giebt eine Schätzung über den möglichen Fehler: sie ist natürlich nur bei den eigenen Messungen möglich. Leider sind viele Linien ungemein unscharf, so dass der mögliche Fehler sehr gross angenommen werden muss; man sehe das Stück des Li-Spectrums auf Tafel I Figur 6. Ich habe früher (§ 207) bemerkt, dass überhaupt die zu Serien gehörigen Linien sich leicht verbreitern, was eine sehr genaue Prüfung der Formeln erheblich stört; bei der zweiten Nebenserie kommt noch die geringe Intensität der Linien hinzu.

Die dritte Colonne enthält eine Schätzung der Intensität, wobei 10 die stärkste, 1 die schwächste Linie bedeutet; dann folgt eine kurze Angabe über das Aussehen der Linie: r bedeutet, dass die Linie umgekehrt ist, oder häufig so erscheint; u sagt, dass die Linie verbreitert ist, und zwar uR oder uV, d. h. verbreitert, unscharf nach Roth hin oder nach Violett hin. d bedeutet, dass die Linie diffus sei.

Die folgenden 3 Colonnen enthalten die Werthe von n und die Resultate der Rechnung. Die gesammten Linien lassen sich in drei Serien zerlegen, welche durch die Formeln gegeben sind:

$$\text{Hauptserie; } 10^8 \lambda^{-1} = 43584.73 - 133669\ n^{-2} - 1100084 n^{-4}$$

$$\text{1. Nebenserie: } 10^8 \lambda^{-1} = 28586.74 - 109825.5\ n^{-2} - 1847\ n^{-4}$$

$$\text{2. Nebenserie: } 10^8 \lambda^{-1} = 28666.69 - 122391\ n^{-2} - 231700\ n^{-4}$$

Die 3 Constanten der Formeln sind jedesmal aus 3 Linien berechnet worden, welche mit einem * bezeichnet sind; die Zahl n für die erste Linie ist so gewählt, dass die Formel mit drei Constanten möglichst gut die Beobachtungen darstellt. Es ist also keine Willkür in ihrer Bestimmung vorhanden.

Es zeigt sich aus der Tabelle sofort, dass die Linien einer Serie alle das gleiche Aussehen haben, mit abnehmender Wellenlänge aber allmählich schwächer werden. Die eine Serie besteht aus lauter leicht umkehrbaren Linien; wir und ebenso Rydberg haben sie Hauptserie genannt, da sie die stärksten und am meisten characteristischen Linien des Spectrums enthält. Die Linien der beiden anderen Serien sind erheblich schwächer und unscharf, sie kehren sich gar nicht oder sehr schwer um. Wir haben sie erste und zweite Nebenserie genannt, und zwar die stärkere erste Nebenserie. Die Linien der 2. Nebenserie sind bei Li stark verbreitert nach Roth, während die Linien der ersten diffus sind (siehe § 247 und 248 und Tafel I Figur 6).

---

1) H. Lehmann, Photographie der ultrarothen Spectren der Alcalimetalle. Inaug.-Dissert. Freiburg 1901. Auch Drudes Ann. 5. p. 633—658 (1901). Siehe auch: Die ultrarothen Spectren der Alcalien. Freiburg bei Lehmann Nachf. 1900.

Rydberg hat diese Serien diffuse und scharfe Serien genannt (séries diffuses et étroites); man sieht schon bei Li, dass diese Namen eigentlich nicht passen, da die Linien beider Serien unscharf sind. Schuster[1]) schlägt für die Nebenserien den Namen associated series vor, da stets zwei derselben vorhanden sind.

Die Formeln sind in folgender Weise berechnet: es sind drei auf einander folgende Linien einer Serie, z. B. für die erste Nebenserie 6103, 4602, 4132 benutzt, um die drei Constanten A, B, C zu berechnen; dabei kann man für die erste Linien versuchsweise $n = 3$ oder $n = 4$ setzen, woraus für die folgenden ohne Weiteres 4 und 5, resp. 5 und 6 folgt. Berechnet man mit den so gefundenen Constanten die Werthe anderer Schwingungszahlen der Wellenlängen für höhere Werthe von n, so findet man im Allgemeinen nur für eine Wahl der n Uebereinstimmung mit den Beobachtungen, und dadurch ist das n der ersten zur Rechnung benutzten Linie eindeutig und ohne Willkür bestimmt.

Nur in sehr seltenen Fällen ist dies Criterium nicht genügend, und grade die Hauptserie des Li ist das auffallendste Beispiel dafür: setzt man nämlich für die Linie 3232 den Werth von $n = 3$, so ergiebt sich die Formel

$$10^5 \lambda^{-1} = 43513.94 - 111742.2\, n^{-2} - 13361\, n^{-4}.$$

Dies giebt für $n = 2$: 6782.7 statt 6708, und für die Linien von 2475 an findet man die Differenzen gegen die Beobachtung: — 0.14, + 0.01, + 0.17, + 0.4, + 0.6. Die Uebereinstimmung ist also noch etwas besser, als bei der oben gegebenen Gleichung. Trotzdem ziehen wir diese vor, weil sich gezeigt hat, dass in den Serien der übrigen Elemente fast immer $n = 3$ der längsten beobachteten Linie entspricht, $n = 2$ aber negative Schwingungszahlen giebt, grade wie bei Wasserstoff nach der Balmerschen Formel $n = 3$ der kleinste mögliche Werth ist.

Die Tabelle zeigt, dass die berechneten Formeln die gefundenen Werthe für grössere n fast ausnahmslos innerhalb der Fehlergrenze darstellen. Die Extrapolation für längere Wellen, kleinere n, ist indessen mangelhaft; statt 6708 der Hauptserie für $n = 3$ ergiebt sich 6600, und statt 8127 der zweiten Nebenserie ergiebt sich 8192. Hier gilt das, was oben gesagt wurde, dass noch Glieder mit höheren Potenzen von n fehlen, die grade für die langen Wellenlängen stark wirken würden, die wir aber nicht in die Rechnung eingeführt haben, um nicht die Constanten der ersten Glieder unsicherer zu machen.

Auch ohne weitere Glieder kann man natürlich durch Aenderung der 3 Constanten für die langen Wellenlängen guten Anschluss erhalten, indem man die 3 Constanten nicht aus 3 beobachteten Linien, sondern aus allen mit Hülfe von Wahrscheinlichkeitsrechnung ermittelt. Bei Na soll ein Beispiel solcher Rechnung gegeben werden. Es werden dadurch alle Linien bis auf etwa

1) A. Schuster, Nat. 57. p. 320—321 (1898).

1 A. E. zur Uebereinstimmung gebracht, aber grade für die am genauesten bestimmten kürzeren Wellenlängen geht die Abweichung über die Fehlergrenze hinaus, und wir halten daher diese Berechnung der Constanten nicht für zweckmässiger.

Die Linie 8127 war zur Zeit der Aufstellung unserer Formel noch nicht bekannt, sie ist also zuerst berechnet, dann von Lewis[1]) und von Lehmann gefunden worden. Aehnliches ist in mehreren anderen Fällen geschehen, und damit eine schöne Bestätigung für die richtige Erkenntniss des spectralen Baues gewonnen worden.

Die erste Constante A einer jeden Serie giebt die Schwingungszahl für das letzte Glied der Serie, für ihr Ende, in dem ∞ viele Linien zusammenfallen. Da die Linien aber ∞ schwach werden, so ist das Ende nie zu sehen. Dagegen ist es rechnerisch durch A, den Werth von $\frac{1}{\lambda}$ für $n = \infty$, leicht zu erhalten, und da die Extrapolation der Formeln sich für kürzere Wellenlängen sehr gut bewährt, so wird man erwarten dürfen, das Ende einigermaassen richtig zu erhalten. Für die beiden Nebenserien zeigt sich nun A sehr nahe gleich, die Enden würden nur um 10 A. E. auseinander liegen. Da wir dasselbe in den meisten Fällen wiederfinden werden, ist es sehr wahrscheinlich, dass Rydberg Recht hat, wenn er behauptet, dass für alle Elemente die beiden Nebenserien an genau derselben Stelle auslaufen.

419. Natrium zeigt folgendes Spectrum:

λ	Fehlergrenze	Intens. u. Character	$\frac{1}{\lambda}$	Hauptserie		1 Nebenserie		2 Nebenserie	
				n	berechnet	n	berechnet	n	berechnet
8194.76[2])			12202.92			3	8194.76*		
8184.33[2])			12218.47			3	8184.33*		
6161.15	0.1	8 uR	16230.74					4	6161.15*
6154.62	0.1	8 uR	16247.96					4	6154.62*
5896.16	—	9 r	16960.19	3	5818.7				
5890.19	—	10 r	16977.38	3	5804.6				
5688.26	0.15	8 uR	17580.07			4	5688 26*		
5682.90	0.15	7 uR	17596.65			4	5682.90*		
5675.92	0.15	3 uV	17618.29						
5670.40	0.15	3 uV	17635.44						
5153.72	0.1	6 u	19403.46					5	5153.72*
5149.19	0.1	5 u	19420.53					5	5149.19*
4983.53	0.2	6 uR	20066.10			5	4983.53*		
4979.30	0.2	5 uR	20083.14			5	4979.30*		
4752.19	0.15	4 u	21042.93					6	4752.19*
4748.36	0.15	3 u	21059.90					6	4748.36*
4669.4	0.5	4 uR	21416.03			6	4668.45		
4665.2	0.5	3 uR	21435.31			6	4664.68		
4546.03	0.2	3 u	21997.21					7	4544.86
4542.75	0.2	2 u	22013.10					7	4541.36
4500.0	1.0	2 u	22222.22			7	4497.32		
4494.3	1.0	2 u	22250.41			7	4493.80		
4423.7[3])			22605.51					8	4421.95
4420.2[3])			22623.41					8	4418.65

1) E. P. Lewis, The measurement of some standard wave-lengths in the infra-red spectra of the elements. Astrophys. J. **2**. p. 1—25 (1895).

2) Messung von H. Lehmann.

3) Nach Liveing und Dewar, reducirt auf Rowland.

λ	Fehler-grenze	Intens. u. Character	$\frac{1}{\lambda}$	Hauptserie n berechnet	1 Nebenserie n berechnet	2 Nebenserie n berechnet
4393.7[1]			22759.86		8 4392.83	
4390.7[1]			22775.41		8 4389.40	
4343.7[1]			23021.85			9 4342.44
4325.7[1]			23117.65		9 4323.94	
3303.07	0.03	8 r	30274.87	4 3303.07*		
3302.47	0.03	8 r	30280.37	4 3302.47*		
2852.91	0.05	6 r	35051.93	5 2852.91*		
2680.46	0.1	4 r	37307.03	6 2680.46*		
2593.98	0.1	2 r	38550.80	7 {2593.95 2593.89		
2543.85	0.1	1 r	39310.49	8 {2543.75 2543.61		
2512.23	0.2	1 r	39805.27	9 {2511.77 2511.58		

Die Tabelle zeigt, dass die Natriumlinien in 6 Serien zerfallen, von denen aber je zwei so nahe zusammenfallende Linien ergeben, dass man sagen kann, es seien 3 Serien von Paaren vorhanden. Die stärksten umgekehrten Linien bilden die Hauptserie. Die D-Linien bilden das erste Paar, dann folgen die schon sehr nahe zusammenliegenden Linien 3303 und 3302, die folgenden Paare sind nicht mehr getrennt worden. Berechnet man die Formeln aus 3303, 2852, 2680, resp. aus 3302, 2852, 2680 (welche daher in der Tabelle mit einem Stern versehen sind), indem man ihnen die Ordnungszahlen 4, 5 und 6 giebt, so finden sich die Gleichungen:

$$10^8 \lambda^{-1} = 41542.51 - 130233\, n^{-2} - 800791\, n^{-4}$$

$$10^8 \lambda^{-1} = 41550.33 - 130710\, n^{-2} - 793751\, n^{-4}$$

Berechnet man daraus die Werthe für $n = 3$, so erhält man statt der D-Linien die in der Tabelle angegebenen Werthe, die etwa um 80 A. E. zu klein sind. Es fehlt also wieder ein Glied mit n^{-6}.

Es sei hier gezeigt, dass man durch Berücksichtigung aller Beobachtungen bei Berechnung der Constanten auch Anschluss an die D-Linien erhalten kann. Für die erste Linie der Paare ergiebt sich mit Wahrscheinlichkeitsrechnung die Gleichung

$$10^8 \lambda^{-1} = 41496.34 - 127040\, n^{-2} - 843841\, n^{-4}.$$

Damit erhält man für $n = 3$ bis $n = 9$ Wellenlängen, welche gegen die beobachteten die Differenzen geben:

$$+1.0, \quad -1.6, \quad +1.0, \quad +0.7, \quad +0.1, \quad -0.4, \quad -0.4.$$

Wie bei Li bemerkt, ist der Anschluss gut, aber für die am genauesten bestimmten Linien erhält man Abweichungen, die ausserhalb der Fehlergrenzen liegen.

Von dieser Hauptserie sind nur zwei Glieder als Paare beobachtet, ihre Schwingungsdifferenzen sind: für $n = 3 : 172$, für $n = 4 : 5.5$. Diese Zahlen verhalten sich sehr nahe umgekehrt wie $3^4 : 4^4$. Wir vermuthen daher, namentlich, da es durch die Spectra der anderen Elemente genauer bestätigt wird, dass in obigen beiden Formeln die beiden ersten Constanten identisch

1) Nach Liveing und Dewar, reducirt auf Rowland.

sein sollten; daraus würde dann folgen, dass beide Serien an derselben Stelle endigen, und dass die Schwingungsdifferenzen der Paare der Hauptserie umgekehrt proportional der vierten Potenz der Ordnungszahlen der Paare sind.

In allen Paaren der Hauptserie ist die zweite Linie etwas stärker, als die erste (vergl. § 441).

Unter den übrigen Linien des Na finden wir weiter zwei Serien, deren Linien stärker sind, als die andern, und welche nur nach Roth hin verbreitert sind. Wir nennen diese Serie von Paaren erste Nebenserie. Nimmt man die mit Sternen versehenen Linien zur Berechnung, so ergeben sich die Formeln

$$10^8 \lambda^{-1} = 24492.32 - 110585\, n^{-2} - 176.6\, n^{-4}$$
$$10^8 \lambda^{-1} = 24510.21 - 110606\, n^{-2} - 177.6\, n^{-4}.$$

Die Linien sind recht unscharf, namentlich die höheren Glieder, und diese auch sehr schwach, so dass sich die λ nur wenig genau bestimmen lassen.

Für diese Paare ist schon von Julius gefunden worden, dass ihre Schwingungsdifferenz constant sei. In der That ergeben die Zahlen der obigen Tabelle, wenn man die Schwingungszahlen mit 5 Ziffern schreibt: 16.6, 17.0, 19.3, 28.2, 15.6, während die Differenz für die D-Linien 17.2 ist, also mit der der ersten Nebenserie identisch. Danach sollte die zweite und dritte Constante in obigen Formeln identisch sein.

Es sind noch zwei Serien mit schärferen und schwächeren Linien vorhanden; wir nennen diese Serie von Paaren die zweite Nebenserie. Die Formeln sind:

$$10^8 \lambda^{-1} = 24549.12 - 120726\, n^{-2} - 197891\, n^{-4}$$
$$10^8 \lambda^{-1} = 24565.83 - 120715\, n^{-2} - 197935\, n^{-4}.$$

Sie gelten für $n = 4$ bis $n = 9$. Für $n = 3$ ergeben sich $\lambda = 11505$ und 11482. In dieser Gegend des Spectrums hat Becquerel[1]) eine Linie bei 11420 beobachtet, Snow[2]) bei 11320, während Lewis[3]) ein Paar bei 11404 und 11381 gefunden hat, deren Schwingungsdifferenz beträgt 17.7, in vortrefflicher Uebereinstimmnng mit den übrigen Paaren. Damit ist der Beweis geliefert, dass es wirklich das gesuchte Paar $n = 3$ der zweiten Nebenserie ist. Die constante Schwingungsdifferenz ist in diesen und ähnlichen Fällen viel entscheidender, als die Wellenlänge.

Auch bei diesen beiden Formeln sollte die zweite und dritte Constante identisch sein, so dass sie Paare mit gleicher Schwingungsdifferenz ergeben. Für diese ist gefunden: 17.2, 17.1, 17.0, 15.9, 17.9. Man sieht sofort, dass diese Schwingungsdifferenz identisch ist mit denen der ersten Nebenserie und der D-Linien.

---

1) E. Becquerel, Spectres d'émission infra rouges des vapeurs métalliques. C. R. 99. p. 374—376 (1884).

2) B. W. Snow, Ueber das ultrarothe Emissionsspectrum der Alcalien. Wied. Ann. 47. p. 208—251 (1892).

3) E. P. Lewis, Astrophys. J. 2. p. 1—25 (1895).

Bei beiden Nebenserien ist, entgegen dem Verhalten bei der Hauptserie, die erste Linie die stärkere.

Durch diese 3 Serien von Paaren sind alle Linien des Na aufgenommen, bis auf ein Paar bei 5676 und 5670, dessen Linien unscharf nach Violett sind. Auch dieses Paar hat die Schwingungsdifferenz 17.2. Für den Zusammenhang dieses Paares mit dem übrigen Spectrum hat Stoney[1]) folgende Vermuthung ausgesprochen: bei den drei Serien giebt jedesmal $n = 3$ die kleinste positive Schwingungszahl, und negative Schwingungszahlen scheinen keinen Sinn zu haben. Nach der später zu besprechenden Theorie von Stoney würde aber das negative Vorzeichen bedeuten, dass das emittirende Theilchen in umgekehrter Richtung umläuft, und in diesem Sinne wären auch negative Schwingungszahlen brauchbar. Dabei würde sich jedes Paar umkehren, in sein Spiegelbild verwandeln, die kleinere Wellenlänge würde der grösseren des umgekehrten Paares entsprechen und Abschattirung nach Roth würde solche nach Violett ergeben. Berechnet man nun für die zweite Nebenserie das Paar für $n = 2$, so erhält man die Wellenlängen 5561 und 5556, also ungefähr dieses Natriumpaar.

Diese Theorie hat viel Verführerisches. Trotzdem glaube ich, dass sie nicht berechtigt ist; wenn man auch über die nur sehr nahe Annäherung fortsehen will, so hat sich in anderen Spectren, wo ebenfalls einzelne nach Violett abschattirte Linien vorkommen, ihre Wellenlänge nicht durch ähnliche Rechnung ergeben. Die Annäherung in diesem Falle wird also Zufall sein.

Die Ergebnisse für Na lassen sich so zusammenfassen: Es ist eine Hauptserie von Paaren vorhanden; das erste Paar mit der Ordnungszahl $n = 3$ hat die Schwingungsdifferenz 17.2, für die übrigen Paare ist die Schwingungsdifferenz umgekehrt proportional der vierten Potenz der Ordnungszahl. Ferner sind zwei Nebenserien von Paaren gefunden, die beide mit $n = 3$ beginnen; die erste hat stärkere, einseitig verbreiterte Linien, die zweite schwächere schärfere Linien. Die Schwingungsdifferenz aller Paare ist die gleiche und gleich der des ersten Paares der Hauptserie.

420. Kalium zeigt folgendes Spectrum:

λ	Fehlergrenze	Intens. u. Character	$\frac{1}{\lambda}$	Hauptserie n	Hauptserie 1	Hauptserie 2	Hauptserie 3	1. Nebenserie n	1. Nebenserie Abweich.	2. Nebenserie n	2. Nebenserie Abweich.
7699.3[2])	5.0	10 ur	12988.19	3	+ 161.3	+ 2.7	+ 172				
7665.6[2])	5.0	10 ur	13045.29	3	+ 159.6		+ 174				
6938.8	0.5	8	14411.71					4	— 3.7		
6911.2	0.5	7	14469.27					4	— 4.2		
5832.23	0.05	7 uR	17146.10							5	0.0
5812.54	0.05	6 uR	17204.18							5	0.0
5802.01	0.05	6 uR	17235.41					5	0.0		
5782.67	0.05	5 uR	17293.05					5	0.0		
5359.88	0.15	5 uR	18657.13							6	0.0
5343.35	0.15	4 uR	18711.85							6	0.0
5340.08	0.15	4 uR	18726.31					6	0.0		

1) G. J. Stoney, Phil. Mag. (5) **33**. p. 503—516 (1892). Vergl. § 447 dieses Bandes.
2) Nach H. Lehmann sind die Wellenlängen 7701.92 und 7668.54.

λ	Fehler-grenze	Intens. u. Character	$\frac{1}{\lambda}$	Hauptserie				1. Nebenserie		2. Nebenserie	
				n	1	2	3	n	Abweich.	n	Abweich.
5323.55	0.15	4 u R	18784.46					6	0.0		
5112.68	0.20	3 u R	19559.21							7	0.0
5099.64	0.20	3 u R	19609.23					7	0.0		
5097.75	0.20	2 u R	19616.50							7	0.0
5084.49	0.20	2 u R	19667.66					7	0.0		
4965.5	1.0	1 u R	20138.96							8	+ 0.5
4956.8	1.0	1 u R	20174.31					8	+ 0.4		
4952.2	1.0	1 u R	20193.05							8	+ 1.2
4943.1	1.0	1 u R	20230.22					8	+ 1.0		
4870.8[1]		u	20532.20							9	+ 1.8
4863.8[1]		u	20561.75					9	+ 0.3		
4856.8[1]		u	20591.39							9	+ 1.2
4850.8[1]		u	20616.86					9	+ 1.2		
4808.8[1]		u	20796.94							10	+ 6.1
4803.8[1]		u	20818 59					10	+ 4.3		
4796.8[1]		u	20848.97							10	+ 7.1
4788.8[1]		u	20883.80					10	+ 2.8		
4759.8[1]		u	21011.05							11	+ 4.9
4047.36	0.03	7 r	24707.46	4	0.00*	— 3.6	0.00				
4044.29	0.03	8 r	24726.22	4	0.00*		0.00				
3447.49	0.03	6 r	29006.61	5	0.00*	+ 1.6	+ 0.01				
3446.49	0.03	7 r	29015.03	5	0.00*		+ 0.02				
3217.76	0.03	5 r	31077.52	6	0.00*	+ 1.3	— 0.08				
3217.27	0.03	6 r	31082.25	6	0.00*		— 0.11				
3102.37	0.1	3 r	32233.42	7	+ 0.27	+ 0.8	+ 0.12				
3102.15	0.1	4 r	32235.71	7	+ 0.36		+ 0.14				
3034.94	0.1	2	32949.58	8	+ 0.23	— 0.3	+ 0.02				
2992.33	0.15	3	33418.77	9	+ 0.68	— 0.4	+ 0.43				
2963.36	0.2	1	33746.16	10	+ 1.05	— 0.5	+ 0.76				
2942.8	1.0	1	33981.25	11	+ 1.45	— 0.5	+ 1.14				

Nachdem ich bei Na den Bau so ausführlich besprochen habe, kann ich mich bei den übrigen Alcalien kürzer fassen. Auch K besitzt eine Hauptserie von starken, leicht umkehrbaren Linienpaaren, deren Schwingungsdifferenz abnimmt wie die vierten Potenzen der Ordnungszahl. Die beobachteten Differenzen sind:

57.1, 18.8, 8.4, 4.7, 2.3, ...

die berechneten 58.9, 18.6, 7.6, 3.7, 2.0

Für die folgenden Paare sind die beiden Linien nicht mehr getrennt gesehen worden.

Die Formeln für die Hauptserie sind hier in verschiedener Weise berechnet, in den Tabellen nur die Correcturen angegeben, welche an den berechneten Werthen anzubringen sind, um sie gleich den beobachteten zu machen.

Berechnet man die Constanten aus den Gliedern für n = 4, 5, 6, so findet sich

$$10^8 \lambda^{-1} = 35091.83 - 127207\, n^{-2} - 623087\, n^{-4}$$

$$10^8 \lambda^{-1} = 35093.22 - 127213\, n^{-2} - 618547\, n^{-4}$$

In der Colonne 1 sind die Abweichungen der nach diesen Formeln berechneten übrigen Zahlen eingetragen. Für kürzere Wellenlängen lässt sich sehr gut interpoliren, für das erste Paar, n = 3, bekommt man dagegen viel zu kleine Werthe, was auf ein fehlendes Glied mit n^{-6} hindeutet.

1) Nach Liveing und Dewar.

Dass die Formel auch diese Linie darzustellen gestattet, zeigt Colonne 2; hier ist für die erste Linie jedes Paares die Rechnung unter Berücksichtigung aller Beobachtungen durchgeführt. Dabei ergiebt sich die Formel

$$10^8 \lambda^{-1} = 35043.45 - 123647 n^{-2} - 673289 n^{-4}.$$

Aber diese Rechnung scheint uns unzweckmässig, und es sind für Colonne 3 mit Wahrscheinlichkeitsrechnung die Constanten nur aus den kürzeren Wellenlängen ermittelt. Es ergeben sich die Gleichungen:

$$10^8 \lambda^{-1} = 35086.55 - 126983 n^{-2} - 625318 n^{-4}$$

$$10^8 \lambda^{-1} = 35085.90 - 126903 n^{-2} - 621633 n^{-4}.$$

In dieser Formel sollte in Wahrheit die erste und zweite Constante identisch sein, was ja nahezu erfüllt ist.

Die übrigen Linien von K sind sämmtlich unscharf nach Roth, es sind nur Unterschiede der Intensität wahrnehmbar, so dass hier Rydbergs Bezeichnung als scharfe und diffuse Serie gar nicht passt.[1]) Die Linien bilden scheinbar Gruppen von je vier gesetzlos gelagerten Linien; sie lassen sich aber zerlegen in zwei Serien von Paaren mit gleicher Schwingungsdifferenz. Nennen wir die Serie mit stärkeren Paaren die erste Nebenserie, so ergeben sich dafür die Formeln

$$10^8 \lambda^{-1} = 21991.24 - 114450 n^{-2} - 111146 n^{-4}$$

$$10^8 \lambda^{-1} = 22050.32 - 114478 n^{-2} - 111337 n^{-4}.$$

Für die zweite Nebenserie ergeben sich die Formeln

$$10^8 \lambda^{-1} = 22021.83 - 119393 n^{-2} - 62506 n^{-4}$$

$$10^8 \lambda^{-1} = 22077.11 - 119264 n^{-2} - 63981 n^{-4}.$$

Die Differenzen der danach berechneten Linien finden sich in der Tabelle; sie werden ziemlich gross, aber es ist auch zu bemerken, dass die Linien für höhere Werthe von n ungemein schwach und unscharf werden, so dass wir sie mit dem grossen Gitter nicht haben photographiren können; bei den Angaben von Liveing und Dewar, welche hier genommen sind, halte ich bei diesen Linien Fehler von 5 und mehr A. E. nicht für unmöglich.

Die Schwingungsdifferenzen sind für die erste Nebenserie:

57.6, 57.6, 58.1, 58.4, 55.9, 55.1, 65.3,

für die zweite Nebenserie

58.2, 57.7, 57.3, 54.1, 59.2, 52.0.

Sie sind also innerhalb der Fehlergrenzen constant und gleich der Differenz des ersten Gliedes $n = 3$ der Hauptserie.

Da die Schwingungsdifferenzen constant sind, sollten in jedem Formelpaare die zweite und dritte Constante identisch sein, was ja nahezu erfüllt ist. Andererseits sind die ersten Constanten der ersten Formeln für beide Paar-Serien nahezu gleich, d. h. beide Serien laufen entsprechend der Angabe von Rydberg an nahe derselben Stelle aus; die Formeln ergeben in der That nur eine Differenz von 6 A. E., was sich leicht durch geringe Aenderung der andern Constanten beseitigen liesse, ohne dass die Formeln aufhörten, die Be-

1) Vergleiche die Fig. 1 auf Taf. I, welche die Paare 5 der beiden Nebenserien zeigt.

obachtungen gut darzustellen. Es scheint also, dass die 12 Constanten der vier Formeln dem Schema entsprechen sollten:

$$\begin{array}{lll} A, & B, & C \\ A+\nu, & B, & C \\ A, & B_1, & C_1 \\ A+\nu, & B_1, & C_1 \end{array}$$

wo mit ν die constante Schwingungsdifferenz bezeichnet ist. Die Zahl der Constanten reducirt sich somit auf 6.

Die zweite Nebenserie fängt mit $n=5$ an, während $n=4$ und $n=3$ noch positive Schwingungszahlen ergeben. Für $n=4$ berechnet sich 6985 und 6957; hier oder bei etwas grösseren Wellenlängen sollte also ein kräftiges Paar liegen, allein es ist nie beobachtet worden. Das ist höchst merkwürdig, es ist der einzige Fall unter allen gesetzmässig gebauten Spectren, wo berechnete Linien wirklich zu fehlen scheinen. Ich weiss keine Erklärung dafür. Für $n=3$ ergeben die beiden Serien 12525 und 12444, resp. 12654 und 12569. Sowohl Bequerel als Snow haben im Ultraroth drei Linien gemessen, deren Wellenlängen sie zu 12330, 11020, 10980 resp. 12200, 11550, 10860 angeben. Die Messungen sind wenig genau und die Extrapolation der Formeln sehr gross, so dass man nicht sagen kann, wie weit diese Linien den berechneten entsprechen.

An dieser Stelle möge gezeigt werden, dass unsere Gleichung nicht eine einfache Interpolationsformel ist, sondern erheblich mehr leistet. Versucht man den ultravioletten Theil der Hauptserie durch eine Formel von der Form

$$\lambda = a + bn + cn^2 + dn^3,$$

welche somit 4 Constanten enthält, also eine mehr, als unsere Gleichung, darzustellen, indem man zur möglichst günstigen Rechnung die vier Constanten aus der ersten, dritten, fünften und siebenten Wellenlänge berechnet, so ergiebt sich folgendes Resultat:

Berechnet	4047	3518	3218	3079	3035	3019	2963	2802
Beobachtet	4047	3447	3218	3102	3035	2992	2963	2943
Differenz	0	—71	0	+23	0	—27	0	+141

Die Tabelle wird jeden überzeugen, dass unsere Formel mit nur drei Constanten ganz anderes leistet.

421. Rubidium besitzt folgendes Spectrum:

λ	Fehler-Grenze	Intens. u. Character	$\frac{1}{\lambda}$	Hauptserie n	Abweich.	1. Nebenserie n	Abweich.	2. Nebenserie n	Abweich.
7950.46[1])	0.3	10 u r	12577.89	3	+183				
7805.98[1])	0 5	10 u r	12810.69	3	+175				
7753.58[1])	0.5	6	12897.27			4	—36		
7626.66[1])	0.3	6	13111.90			4	—21		
7406.19[1])	0.3	5	13502.22					4	0.0*
7277.01[1])	0.3	5	13741.91					4	0.0*

1) Nach Messungen von Lehmann.

λ	Fehler-Grenze	Intens. u. Character	$\frac{1}{\lambda}$	Hauptserie n	Abweich.	1. Nebenserie n	Abweich.	2. Nebenserie n	Abweich.
6298.7	0.2	4 u R	15876.29			5	0.0*		
6206.7	0.2	4 u R	16111.62			5	0.0*		
6159.8	0.2	2 u R	16234.29					5	0.0*
6071.2	0.2	3 u R	16471.21					5	0.0*
5724.41	0.15	4 u R	17469.05			6	0.0*		
5654.22	0.15	3 u R	17685.91					6	0.0*
5648.18	0.15	3 u R	17704.82			6	0.0*		
5431.83	0.15	2 u R	18410.00			7	0.0*		
5362.94	0.2	2 u R	18646.49			7	0.0*		
5259.8[1]			19012.13			8	+ 0.2		
5194.8[1]			19250.02			8	0.0		
5161.8[1]			19373.09			9	+ 13.7		
5085.8[1]			19662.59			9	— 0.4		
5021.8[1]			19913.18			10 und 11?			
4215.72	0.03	7 r	23720.74	4	0.0*				
4201.98	0.03	8 r	23798.30	4	0.0*				
3591.74	0.05	4 r	27841.66	5	0.0*				
3587.23	0.05	5 r	27876.66	5	0.0*				
3351.03	0.05	2 r	29841.57	6	0.0*				
3348.86	0.05	3 r	29860.91	6	0.0*				

Die Hauptserie besteht aus Paaren von starken umgekehrten Linien; die Formeln, berechnet aus n = 4, 5, 6, sind:

$$10^8 \lambda^{-1} = 33762.11 - 125521\, n^{-2} - 562255\, n^{-4}$$

$$10^8 \lambda^{-1} = 33765.38 - 125431\, n\ ^{2} - 544679\, n^{-4}.$$

Für n = 3 ergiebt sich wieder eine grosse Abweichung. Die Schwingungsdifferenzen der Paare sind nach Beobachtung und nach Rechnung

232.5, 77.6, 35.0, 19.3

245.7, 77.7, 31.8, 15.4

also innerhalb der Fehlergrenzen bestätigt sich, dass die Schwingungsdifferenz umgekehrt proportional der vierten Potenz der Ordnungszahl ist. In jedem Paar ist, wie bei den andern Alcalien, die zweite Linie die stärkere; bei Rb ist der Unterschied wohl grösser, als bei Na und K.

Die Kenntniss der Nebenserien ist sehr gefördert durch die Untersuchung von Lehmann, der die Glieder 4 beider Serien photographirte, und damit die zweite Nebenserie erst berechenbar machte, da wir nur 3 Linien gefunden hatten. Für die erste Nebenserie gelten die Formeln

$$10^8 \lambda^{-1} = 20939.39 - 121193\, n^{-2} - 134616\, n^{-4}$$

$$10^8 \lambda^{-1} = 21179.38 - 121422\, n^{-2} - 131799\, n^{-4}$$

wenn man die Constanten aus den Paaren für n = 5, 6, 7 berechnet. Von den folgenden Paaren sind einige noch von Lecoq beobachtet, mit welcher Genauigkeit, ist schwer zu sagen; bei andern, auch von uns gemessenen Linien hat er Fehler von 10 bis 12 A. E. Für die Paare n = 10 und n = 11 giebt die Rechnung die Wellenlängen:

5072.5, 5012.0 und 5017.9, 4958.6.

Wahrscheinlich entsprechen die beiden mittleren Linien zusammen der von Lecoq gemessenen Linie 5021.

1) Nach Messungen von Lecoq de Boisbaudran.

Für die erheblich schwächere zweite Nebenserie, deren Linien ebenso unscharf nach Roth sind, wie die der ersten, berechnet Lehmann die Gleichungen:

$$10^8 \lambda^{-1} = 20898.8 - 113556\, n^{-2} - 76590\, n^{-4}$$

$$10^8 \lambda^{-1} = 21122.4 - 113006\, n^{-2} - 81330\, n^{-4}$$

bei welchen wohl wieder die zweiten und dritten Constanten identisch sein sollten.

Die Schwingungsdifferenzen der ersten und zweiten Nebenserie sind:

214.8, 235.3, 235.7, 236.5

239.6, 236.7.

Sie sind offenbar identisch und gleich der Schwingungsdifferenz des Paares $n = 3$ der Hauptserie.

Für $n = 3$ ergeben sich in den beiden Nebenserien die Wellenlängen 17207, 16499 und 13630, 13200. Snow hat im Ultraroth drei Rubidiumlinien beobachtet: 13180, 14750, 15200, die aber wohl über 200 A. E. Fehler haben können. Es ist schwer zu sagen, ob sich darunter die berechneten Linien befinden; die beiden letztgenannten geben die Schwingungsdifferenz 200.7, könnten also wohl eins der Paare bilden. Lehmann hat noch eine Linie bei 8513.16 erhalten, die jedenfalls nicht in die Serien passt; ich möchte daher glauben, dass sie von einer unbekannten Verunreinigung stammt.

Auch bei Rb würde man durch etwas veränderte Wahl der Constanten bewirken können, dass die ersten Constanten beider Nebenserien identisch werden, beide also an derselben Stelle des Spectrums auslaufen.

422. Die Linien des **Cäsiums** sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

λ	Fehler-Grenze	Intens. u. Character	$\frac{1}{\lambda}$	Hauptserie n	Hauptserie Abweich.	1. Nebenserie n	1. Nebenserie Abweich.
9211.86[1])	0.7	6	10855.57			4	+12
9171.88[1])	0.70	6	10902.89				
8949.92[1])	0.76	9	11173.28	3	+305		
8766.10[1])	0.32	6	11407.58			4	+13
8527.72[1])	0.32	10	11726.46	3	+230		
8082.02[1])	0.48	6	12373.14				
8019.62[1])	0.48	6	12469.42				
7616.58[1])	0.44	6	13129.25				
7227.46[1])	—	5	13836.12				
6973.9	5.0	6 u R	14339.18			5	0.0
6723.6	5.0	5 u R	14872.98			5	0.0
6213.4	0.5	6 u R	16094.25			6	0.0
6010.6	0.3	5 u R	16637.27			6	0.0
5845.1	0.5	5 u R	17108.35			7	0.0
5664.0	0.5	5 u R	17655.37			7	0.0
5635.1	0.5	4 u R	17745.91			8	+0.9
5579.3	0.5	1 u R	17923.40				
5501.9[2])	?		18175.54			9	+1.3
5465.8	0.1	3	18295.58			8	+0.6
5410.9[2])	?		18481.21			10	+0.8
5345.9[2])	?		18705.92			11	+0.3
5310.8[2])	?		18829.55			9[3])	
5257.8[2])	?		19019.36			10	+4.2

1) Nach Lehmann.

2) Nach Lecoq de Boisbaudran.

3) Die zweite Linie des Paares $n = 9$ berechnet sich zu 5339.1. Vielleicht beruht die Angabe von Lecoq 5310 auf einem Druck- oder Messungsfehler.

λ	Fehler-Grenze	Intens. u. Character	$\frac{1}{\lambda}$	Hauptserie n Abweich.	1. Nebenserie n Abweich.
4593.34	0.05	7 r	21770.65	4 0.0	
4555.44	0.05	8 r	21951.78	4 0.0	
3888.83	0.1	5 r	25714.67	5 0.0	
3876.73	0.1	6 r	25794.94	5 0.0	
3617.08	0.3	3 r	27646.61	6 0.0	
3611.84	0.2	4 r	27686.72	6 0.0	

Das Spectrum des Cs ist nur unvollkommen bekannt. Innerhalb der Gruppe der Alcalien nehmen die Intensitäten der Nebenserien mit wachsendem Atomgewicht erheblich ab, namentlich der zweiten Nebenserie; schon bei Rb war daher ihre Auffindung schwierig, und es sind nur wenige Linien gefunden, bei Cs aber ist sie noch gar nicht gefunden. Für die Hauptserie und die erste Nebenserie aber ergeben sich wieder die gleichen Gesetzmässigkeiten; Lehmann hat für beide ein Paar hinzugefügt, nachdem schon vorher Snow sie bis 100 oder 200 A. E. ungenau gemessen hatte.

Für die Hauptserie gelten die Gleichungen, berechnet aus n = 4, 5, 6:

$$10^8 \lambda^{-1} = 31509.31 - 125395\, n^{-2} - 486773\, n^{-4}$$

$$10^8 \lambda^{-1} = 31473.44 - 123502\, n^{-2} - 461517\, n^{-4}$$

Für n = 3 hatten wir daraus die Wellenlängen 8645 und 8297 berechnet und bemerkt, dass die Linien wahrscheinlich 100 bis 200 A. E. weiter im Roth liegen würden. Es zeigt sich, dass sie 200 bis 300 A. E. weiter liegen.

Die Schwingungsdifferenzen der Paare sind:

553.2, 181.1, 80.3, 40.1

verhalten sich also wieder nahe umgekehrt proportional der vierten Potenz der Ordnungszahl.

Die Gleichungen für die erste Nebenserie, berechnet aus n = 5, 6, 7, sind

$$10^8 \lambda^{-1} = 19743.25 - 122869\, n^{-2} - 305824\, n^{-4}$$

$$10^8 \lambda^{-1} = 20295.22 - 122891\, n^{-2} - 316625\, n^{-4}$$

Die Schwingungsdifferenzen der genauer beobachteten Paare sind:

552.0, 533.8, 543.0, 547.0, 549.7,

deren Identität offenbar nur durch die geringe Genauigkeit der Messungen zum Theil verdeckt wird.

Es bleibt im Spectrum noch eine ganze Anzahl von Linien übrig, die nicht durch die beiden Serien aufgenommen wird, und von welchen ein Theil jedenfalls zur zweiten Nebenserie gehört. Es fehlen aber noch mehrere Linien, so dass diese Serie sich nicht construiren lässt.

423. Während für die Gruppe der Alcalien so vollständige Gesetzmässigkeit der Spectra nachgewiesen ist und so ziemlich alle sicher bekannten Linien in den drei Serien untergebracht sind, ist für die zweite Gruppe Cu, Ag, Au der ersten Spalte des Mendelejeffschen Systems nur ein erster Anfang gewonnen. Die Spectren dieser Metalle sind sehr linienreich, und man findet verhältnissmässig sehr wenige Linienpaare mit constanter Schwingungsdifferenz. Ich will kurz angeben, was Kayser und Runge für diese Elemente gefunden haben.

Im Spectrum des **Kupfers** finden sich 8 Paare, von denen zwei die Eigenthümlichkeit zeigen, dass die erste Linie doppelt ist und die schwächere Componente von grösserer Wellenlänge die richtige Schwingungsdifferenz mit der einfachen zweiten Linie des Paares ergiebt; Aehnliches werden wir auch bei anderen Elementen wiederfinden. Wir rechnen diese relativ starken verbreiterten Paare, nebst einem dritten zur ersten Nebenserie. Dafür ergiebt sich folgende Tabelle:

λ	Intensität	$\frac{1}{\lambda}$	Schwingungsdifferenz	Fehlergrenze
5220.25	6 u r	19156.2	248.5	0.9
5218.45	10 u r	19162.8		
5153.33	8 u r	19404.9		
4063.50	2 u R	24609.3	248.8	1.8
4062.94	8 u R	24612.7		
4022.83	8 u R	24858.1		
3688.6	3 u	27110.6	252.8	5.6
3654.6	3 u	27362.8		

Dass bei dem dritten Paare die erste Linie nicht doppelt beobachtet ist, kann man gegen die Zugehörigkeit nicht einwenden, da der Abstand der Componenten offenbar sehr schnell abnimmt; beim ersten Paar haben wir 1.8 A. E., beim zweiten 0.6 A. E., er kann also bei dem stark verbreiterten dritten Paar unbemerkbar klein werden. Wie man aus der Tabelle sieht, sind die Schwingungsdifferenzen identisch, wenn man die Fehlergrenze berücksichtigt, die in der letzten Spalte eingetragen ist; diese Zahl stellt die Summe der möglichen Fehler der Schwingungszahlen dar, berechnet aus unserer Schätzung der Genauigkeit der Wellenlängen. Die Formeln für die Serie lauten, wenn man für diese Paare $n = 4, 5, 6$ annimmt, und die zweite und dritte Constante in beiden Formeln als identisch voraussetzt:

$$10^8 \lambda^{-1} = 31591.6 - 131150\, n^{2} - 1085060\, n^{-4}$$
$$10^8 \lambda^{-1} = 31840.1 - 131150\, n^{2} - 1085060\, n^{-4}$$

Für $n = 3$ ergeben sich daraus die Wellenlängen 27597 und 25826, die um mehrere Hundert A. E. zu klein sein werden. Für $n = 7$ und $n = 8$ finden sich: 3513.3, 3482.9 und 3415.6, 3386.8, welche wir nicht beobachtet haben. Die Intensität der Paare scheint ausserordentlich stark mit der Ordnungszahl abzunehmen, so dass wir die höheren Glieder nicht beobachten konnten.

Man hat somit keine rechte Controlle für die Richtigkeit dieser Serie und der Ordnungszahlen. Unsere Wahl wird aber gestützt durch die Thatsache, dass dicht neben dem Paar $n = 5$ ein anderes Paar liegt, welches verbreitert nach Violett ist; seine Wellenlängen, Schwingungsdifferenz und Fehlergrenze sind:

4056.8	3 u V	24650.0	251.6	6.2
4015.8	2 u V	24901.6		

Wir haben schon beim Na gefunden, dass neben dem Paare $n = 5$ der ersten Nebenserie ein solches Paar liegt, welches uV ist; dasselbe werden wir

bei andern Elementen wiederfinden. Es zeigt sich somit eine Gesetzmässigkeit, die wir zur Stütze unserer Annahme anführen können.

Unter den vier übrigen Paaren des Kupfers sind zwei schwächere, die wir zur zweiten Nebenserie rechnen. Aus zwei Paaren lassen sich die Formeln nicht berechnen; nimmt man aber die mehr oder weniger gut bestätigte Hypothese von Rydberg hinzu, dass beide Serien an derselben Stelle auslaufen, d. h. nimmt man die ersten Constanten als identisch in beiden Serien, so ergeben sich die Gleichungen der zweiten Nebenserie:

$$10^8 \lambda^{-1} = 31591.6 - 124809\, n^{-2} - 440582\, n^{-4}$$
$$10^8 \lambda^{-1} = 31840.1 - 124809\, n^{-2} - 440582\, n^{-4}$$

Die experimentellen Daten dafür sind:

λ	Intensität	$\frac{1}{\lambda}$	Differenz	Fehlergrenze
4531.04	7 u	22070.0	248.5	1.0
4480.59	7 u	22318.5		
3861.88	3	25894.1	248.8	2.7
3825.13	2	26142.9		

Diese Paare entsprechen n = 4 und n = 5; n = 3 liegt im Ultraroth, n = 6 u. s. w. sind wohl wegen zu grosser Schwäche nicht beobachtet.

Beide Serien geben für n = 3 den kleinsten positiven Werth.

Ausserdem finden sich im Kupferspectrum noch zwei Paare mit derselben Schwingungsdifferenz:

λ	Intensität	$\frac{1}{\lambda}$	Differenz	Fehlergrenze
5782.30	8	17294.2	248.5	0.2
5700.39	8	17542.7		
3274.06	10 r	30543.1	248.4	0.6
3247.65	10 r	30791.5		

Das erste Paar besteht aus starken scharfen Linien, kann also zu keiner der Nebenserien gehören; das zweite Paar bildet die stärksten und längsten Linien des Kupfers. Wenn man will, kann man dieses Paar als das erste einer Hauptserie ansehen, deren weitere Glieder weit im Ultraviolett, im Gebiet der Schumannschen Strahlen zu suchen wären.

Diese Hypothese ist von Rydberg gemacht; sie wird durch Versuche von Runge und Paschen im magnetischen Feld erheblich gestützt. Siehe darüber das nächste Kapitel.

Rydberg, dem nur ungenaue Messungen zur Verfügung standen, ordnet übrigens das Spectrum wesentlich anders und sicher falsch, da er zwei Linien als Paar nimmt, die gar nicht die verlangte Schwingungsdifferenz geben.

424. Das Spectrum des **Silbers** ist ganz analog; für die erste Nebenserie ist n = 4, 5, 6 beobachtet, von n = 7 noch die erste Linie des Paares; für die zweite Nebenserie ist n = 4, 5 und die erste Linie des Paares n = 6 beobachtet, so dass die Formeln unabhängig von einander berechnet werden können.

Die Beobachtungen sind folgende:

λ	Intensität	$\frac{1}{\lambda}$	1. Nebenserie n	1. Nebenserie Differenz	1. Nebenserie Fehlergrenze	2. Nebenserie n	2. Nebenserie Differenz	2. Nebenserie Fehlergrenze
5471.72	5	18275.8	4					
5465.66	8 r	18296.0		920.8	0.4			
5209.25	8 r	19196.6	4					
4668.70	6 u R	21419.2				4	920.7	1.0
4476.29	5 u R	22339.9				4		
4212.1	6 u r	23741.1	5	917.1	6.3			
4055.44	5 u r	24658.2	5					
3981.87	5 u R	25113.8				5	919.1	14.5
3841.3	3 u R	26032.9				5		
3810.6	3 u	26242.6	6					
3710.11	2 u			918.0	17.5	6		
3681.77	3 u	27160.6	6					
3624.00	1 u		7					

Die Formeln für die beiden Serien lauten

$$10^8 \lambda^{-1} = 30712.4 - 130621\, n^{-2} - 1093823\, n^{-4}$$

$$10^8 \lambda^{-1} = 31633.2 - 130621\, n^{-2} - 1093823\, n^{-4}$$

und

$$10^8 \lambda^{-1} = 30696.2 - 123788\, n^{-2} - 394303\, n^{-4}$$

$$10^8 \lambda^{-1} = 31617.0 - 123788\, n^{-2} - 394303\, n^{-4}$$

Für $n = 3$ geben die Formeln die kleinsten positiven Werthe; die entsprechenden Linien liegen im Ultraroth mit den Wellenlängen: 37106, 276577 und 8282, 7695. Becquerel hat zwei Silberlinien bei 8250 und 7710 beobachtet, welche wohl dem zweiten Paare entsprechen werden, Lewis misst genauer 8274.04 und 7688.4; die Schwingungsdifferenz ist 920.6.

Im Silberspectrum bleiben noch drei Paare mit der gleichen Schwingungsdifferenz übrig

λ	Intensität	$\frac{1}{\lambda}$	Differenz	Fehlergrenze
5545.86	3 u R	18031.5	920.8	2.5
5276 4	2 u R	18952.3		
4888.46	3 u	20456.3	920.2	1.4
4678.04	4 u	21376.5		
3383.00	10 r	29559.6	920.8	0.6
3280.80	10 r	30480.4		

Das letzte Paar ist das stärkste des ganzen Silberspectrums; man könnte also wiederum annehmen, dass es $n = 3$ der Hauptserie entspricht. Siehe darüber im nächsten Kapitel die Untersuchungen von Runge und Paschen.

425. Im Spectrum des **Goldes** sind Serien nicht gefunden. Nur eine Schwingungsdifferenz kommt zwei Mal vor; das eine dieser Paare ist auffallend stark, seine Wellenlängen sind 2676.05 und 2428.06 mit der Schwingungsdifferenz 3816.6. Es entspricht den isolirten starken Paaren von Cu und Ag, und wird daher von Rydberg für das erste Glied der Hauptserie gehalten. Das andere Paar ist: 6278.37, 5064.75 mit der Schwingungsdifferenz 3816.6. Wahrscheinlich ist es ein Paar der ersten Nebenserie, doch bleibt das

unbeweisbar. Die Annahmen von **Rydberg** für das Spectrum des Goldes sind theils unrichtig, theils hypothetisch.

426. Die zweite Colonne des **Mendelejeff**schen natürlichen Systems der Elemente zerfällt ebenfalls in zwei Gruppen: zu der ersten gehören: Be, Mg, Ca, Sr, Ba, zu der zweiten Zn, Cd, Hg. Wir wollen zunächst die erste Gruppe behandeln.

Im Spectrum des Be sind nur so wenige Linien sicher beobachtet, dass man darüber nichts aussagen kann. Die Formeln von **Rydberg** dafür sind rein hypothetisch.

Im Spectrum des **Magnesium** dagegen waren die Triplets ja schon sehr früh aufgefallen, und sie ordnen sich denn auch in eine Serie stärkerer und eine schwächerer, aber weniger unscharfer Triplets. Alle Triplets besitzen die gleiche Schwingungsdifferenz zwischen der ersten und zweiten und zwischen der zweiten und dritten Linie; beide Serien laufen an nahe oder ganz derselben Stelle des Spectrums aus. Sie besitzen somit dieselben Eigenschaften wie die erste oder zweite Nebenserie der Alcalien und wir nennen sie daher ebenso. Von einer Hauptserie hat sich nichts gefunden. — Ich lasse die Tabelle folgen:

λ	Intensität	Fehlergrenze	$\frac{1}{\lambda}$	1. Nebenserie n	1. Nebenserie Abweich.	2. Nebenserie n	2. Nebenserie Abweich.
5183.84	10 r	0.03	19290.72			3	+ 53.22
5172.87	9 r	0.03	17331.63			3	+ 53.07
5167.55	8 r	0.03	19351.53			3	+ 52.98
3838.44	10 r	0.03	26052.25	4	— 0.02		
3832.46	9 r	0.03	26092.90	4	— 0.01		
3829.51	8 r	0.03	26113.00	4	0.00		
3336.83	9 u	0.03	29968.56			4	— 0.03
3332.28	8 u	0.03	30009.48			4	0.00
3330.08	7 u	0.03	30029.31			4	+ 0.03
3097.06	10 r	0.03	32288.69	5	+ 0.01		
3093.14	9 r	0.03	32329.61	5	— 0.01		
3091.18	8 r	0.03	32350.11	6	— 0.03		
2942.21	8 u	0.03	33988.06			5	+ 0.05
2938.67	7 u	0.03	34029.00			5	— 0.01
2936.99	5 u	0.03	34048.46			5	— 0.01
(2852.22)	20 r	0.03	—	6	—		
2848.53	5 u	0 15	35105.83	6	+ 0.31		
2846.91	5 u	0.15	35125.80	6	+ 0.33		
2781.53	8 r	0.03	35951.44			6	— 0.02
2778.36	7 r	0.03	35992.46			6	— 0.01
2776.80	6 r	0.03	36012.68			6	— 0.03
2736.84	3 u	0.15	36538.49	7	0.00		
2733.80	3 u	0.15	36579.12	7	0.00		
2732.35	2 u	0.15	36598.53	7	+ 0.06		
2698.44	3 u	0.15	37058.45			7	+ 0.11
2695.53	3 u	0.15	37098.46			7	+ 0.20
2693.97	2 u	0.15	37119.94			7	+ 0.09
2672.90	1 u	0.20	37412.55	8	— 0.25		
2669.84	1 u	0.20	37455.43	8	— 0.41		
2668.26	1 u	0.20	37477.61	8	— 0.55		
2649.30	1 n	0.50	37745.82			8	+ 0.27
2646.61	1 u	0.50	37784.18			8	+ 0.47
2645.22	1 u	0.50	37804.04			8	+ 0.47
2633.13	1 u	1.0	37977.62	9	— 0.67		
2630.52	1 1	1.0	38015.29	9	— 0.46		
2605.4[1])			38381.82	10	2607.6 2604.9 2603.5		

1) Nach Liveing und Dewar.

Die Formeln für diese Serien sind hier, wie bei den folgenden Elementen mit Wahrscheinlichkeitsrechnung aus allen beobachteten Linien berechnet, wobei die einzelnen Linien nach ihrer geschätzten Fehlergrenze berücksichtigt sind. Es ist dabei noch die wohl begründete Annahme gemacht, dass innerhalb jeder Serie die Schwingungsdifferenzen constant sind, d. h. dass in den drei Formeln, welche jede Tripletserie darstellen, die zweiten und dritten Constanten identisch seien.

Ich will mit Rydberg die Schwingungsdifferenz zwischen der ersten und zweiten Linie jedes Triplets mit ν_1, die zwischen der zweiten und dritten Linie mit ν_2 bezeichnen. Dann werden die drei Gleichungen jeder Serie die Gestalt haben:

$$\frac{1}{\lambda} = A - Bn^{-2} - Cn^{-4}$$

$$\frac{1}{\lambda} = A + \nu_1 - Bn^{-2} - Cn^{-4}$$

$$\frac{1}{\lambda} = A + \nu_1 + \nu_2 - Bn^{-2} - Cn^{-4}$$

und es genügt, wenn man die erste Gleichung und die Werthe der ν angiebt. In diesem Sinne haben wir

1. Nebenserie: $10^8 \lambda^{-1} = 39796.10 - 130398\, n^{-2} - 1432090\, n^{-4}$
$\nu_1 = 40.69, \quad \nu_2 = 20.21$

2. Nebenserie: $10^8 \lambda^{-1} = 39836.74 - 125471\, n^{-2} - 518781\, n^{-4}$
$\nu_1 = 41.21, \quad \nu_2 = 19.96$

$n = 3$ giebt in beiden Fällen den kleinsten positiven Werth.

In der Tabelle finden sich die Abweichungen der nach diesen Gleichungen berechneten gegen die beobachteten Werthe, und man sieht, dass die Differenzen für die erste Nebenserie sich innerhalb der Fehlergrenze bewegen. Die erste Linie des Triplets $n = 6$ ist nicht beobachtet, sie wird verdeckt durch die ausserordentlich starke Magnesiumlinie bei 2852; die Rechnung ergiebt für sie 2851.53.

Vom Triplet $n = 9$ ist die dritte Linie nicht beobachtet, sie ist zu schwach; für $n = 10$ berechnet sich 2607.6, 2604.9. 2603.5; diesen Linien entspricht wohl die von Liveing und Dewar beobachtete unscharfe Linie. Für $n = 3$ finden sich ultrarothe Linien, die bisher nicht sicher beobachtet sind.

Für die zweite Nebenserie ist das erste Triplet zur Berechnung der Constanten nicht benutzt aus dem bei den Alcalien besprochenen Grunde, und es macht sich in bekannter Weise das Fehlen eines höheren Gliedes geltend.

Ob die sehr nahe gleichen Werthe von ν_1 und ν_2 in beiden Nebenserien wirklich identisch sind, wie Rydberg annimmt, oder nicht, lasse ich dahingestellt; die Ergebnisse für die anderen Elemente lassen es möglich erscheinen, dass die Linien dieser Serie zusammengesetzt sind und daher nicht genau genug gemessen werden können. Ebenso ist es wahrscheinlich, dass die erste Constante für beide Serien identisch ist, also beide an derselben Stelle auslaufen.

Im Spectrum des Magnesiums finden sich noch 3 Paare mit einer Schwingungsdifferenz, welche etwa 2 ν_1 ist, und zwei Paare mit der Differenz ν_1:

λ	Intensität	Fehlergrenze	$\frac{1}{\lambda}$	Differenz
2936.61	4	0.05	34052.87	91.51
2928.74	4	0.05	34144.38	
2802.80	9 r	0.03	35678.61	91.50
2795.63	9 r	0.03	35770.11	
2798.07	4	0.03	35738.92	92.07
2790.88	4	0.03	35830.99	
2783.08	8 r	0.03	35931.41	40.58
2779.94	9 r	0.03	35971.99	
2768.57	4 u R	0.15	36119.71	40.51
2765.47	4 u R	0.15	36160.22	

Die ersten 6 dieser Linien rechnet Rydberg zu 2 besonderen, von ihm mit A bezeichneten Serien. Ueber ihre Bedeutung hat die Untersuchung im magnetischen Felde Aufschlüsse gegeben. Siehe darüber im Kapitel IX.

Im sichtbaren Theil des Magnesiumspectrums liegt noch eine Reihe isolirter Linien, die der Lage nach den Eindruck einer Serie machen. Ihre Wellenlängen sind:

5528.75, 4703.33, 4352.18, 4167.81, 4058.45, 3987.08

Rydberg[1]) hat sie als Serie mit anderer Bauart aufgefasst; seine Formel stellte sie nicht dar, wohl die complicirtere:

$$8^{10}\lambda^{-1} = a - b\,(m+\mu)^{-2} - c\,(m+\mu)^{-4}$$

Kayser und Runge[2]) haben die Zusammengehörigkeit bezweifelt, da die Intensitäten nicht regelmässig abzunehmen schienen. Da aber die Linien nicht auf einer Platte zu erhalten waren (mit dem grossen Gitter) und theils farbenempfindliche, theils gewöhnliche Platten verwandt wurden, kann das Urtheil gefälscht sein. Runge hat sie neuerdings mit kleinem Gitter auf einer Platte aufgenommen, wie er mir mittheilt, und hält danach ihre Zusammengehörigkeit für möglich.[3])

427. Das Spectrum des **Calcium** ist im Wesentlichen analog dem des Mg. Es finden sich zwei Serien von Triplets mit constanter Schwingungsdifferenz, die nahe an derselben Stelle auslaufen. Die stärkeren Triplets, die wir zur ersten Nebenserie rechnen, sind stärker nach Violett verbreitert, die schwächeren und unschärferen Triplets der zweiten Nebenserie sind mehr nach Roth verbreitert.

Aber bei der ersten Nebenserie tritt eine Erscheinung auf, die wir auch schon bei Cu und Ag ähnlich fanden, und auf die wir auch noch weiterhin stossen werden. Die Componenten jedes Triplets sind nicht einfach, sondern zusammengesetzt, indem die erste Linie durch 3, die zweite durch 2 Linien ersetzt ist, während die dritte einfach bleibt. Der wahre Bau dieser Triplets ist zuerst von Rydberg vermuthet[1]), dann von uns[2]) in manchen Fällen

1) J. R. Rydberg, Beiträge zur Kenntniss der Linienspectra. Wied. Ann. **50**. p. 625—638 (1893), nach Oefvers. K. Vetensk. Ak. Förhandl. 1893, p. 505—520.

2) H. Kayser und C. Runge, Beiträge zur Kenntniss der Linienspectra. Wied. Ann. **52**. p. 114—118 (1894).

3) Siehe zu diesen Linien auch W. Sutherland, Phil. Mag. (6) **2**. p. 252 (1901).

bestätigt worden, und ich glaube jetzt, dass Rydberg das Richtige getroffen hat.

Ich will den genaueren Bau der Triplets erst nachher besprechen, zunächst die Tabelle geben, wie sie von Kayser und Runge veröffentlicht ist, wobei wie gesagt die wahre feinere Structur noch nicht erkannt war.

λ	Intensität	Fehlergrenze	1. Nebenserie n	Abweich.	2. Nebenserie n	Abweich.
6162.46	10r	0.10			3	+61
6122.46	9r	0.05			3	+61
6102.99	8r	0.05			3	+60
4456.81	4	0.03				
4456.08	8r	0.03	4	—0.01		
4454.97	10r	0.03				
4435.86	8r	0.03	4	+0.05		
4435.13	9r	0.03	4	+0.05		
4425.61	8r	0.03				
3973.89	6uR	0.05			4	+0.02
3957.23	5uR	0.05			4	—0.01
3949.09	4uR	0.05			4	0.00
3644.86	4	0.05	5	—0.01		
3644.50	8r	0.05				
3631.10	6	0.05	5	—0.06		
3630.83	8r	0.05				
3624.15	8r	0.05	5	+0.07		
3487.76	6uR	0.05			5	—0.02
3474.98	5uR	0.05			5	+0.02
3468.68	4uR	0.05			5	0.00
3361.92	7uV	0.10	6	+0.08		
3350.22	7uV	0.10	6	—0.07		
3344.49	6uV	0.10	6	0.00		
3286.26	4uR	0.10			6	0.00
3274.88	3uR	0.10			6	0.00
3269.31	3uR	0.10			6	+0.02
3225.74	4uV	0.50	7	—0.32		
3215.15	4uV	0.50	7	—0.26		
3209.68	3uV	0.50	7	—0.40		
3181.40	3u	0.50			7	+0.73
3170.23	2u	0.50			7	+0.23
3166.95	2u	2.00			7	+2.18
3150.85	3u	0.50	8	+1.67		
3140.91	3u	0.50	8	+1.87		
3136.09	2u	0.50	8	+2.14		
3117.74	1u	1.00			8	+0.10
3107.96	1u	1.00			8	+0.56
3101.87	1u	1.00	9	+0.87	8	—0.50

Für die Berechnung der ersten Nebenserie sind von der dreifachen Linie die mittlere, von der zweifachen die grössere Wellenlänge genommen.

Die Formeln lauten in der Bezeichnung, die vorher gebraucht wurde:

1. Nebenserie: $10^8\lambda^{-1} = 33919.51 - 123547\,n^{-2} - 961696\,n^{-4}$

$$\nu_1 = 102.61,\ \nu_2 = 51.70$$

2. Nebenserie: $10^8\lambda^{-1} = 34041.17 - 120398\,n^{-2} - 346097\,n^{-4}$

$$\nu_1 = 105.78,\ \nu_2 = 52.14$$

Aus der ersten Nebenserie berechnen sich für n = 3 : 12020, 11874, 11801, die bisher nicht beobachtet sind.

Es ist nur das erste Triplet dieser Serie vollkommen beobachtet, beim zweiten fehlt schon die erste Linie; schreiben wir sie in Schwingungszahlen nach dem Vorgang von Rydberg:

	$\frac{1}{\lambda}$	ν_1	$\frac{1}{\lambda}$	ν_2	$\frac{1}{\lambda}$
	22437.57	105.97	22543.54	52.21	22595.75
Differenz	3.68		3.71		
	22441.25	106.00	22547.25		
Differenz	5.59				
	22446.84				
			27539.86	52.82	27592.68
Differenz			2.13		
	27435.90	106.09	27541.99		
Differenz	2.71				
	27438.61				

Man sieht, dass von den 6 Linien, welche das zusammengesetzte Triplet bilden, die erste und vierte dieselbe Schwingungsdifferenz haben, wie die zweite und fünfte, und dass diese Differenz gleich der der zweiten Nebenserie ist. Man sieht ferner, dass bei den folgenden Gliedern der Abstand der Componenten der Linien abnimmt, so dass eben bei weiteren Triplets die Zusammengesetztheit nicht beobachtet werden konnte. Sie wird aber zweifellos vorhanden sein, und die Genauigkeit in der Bestimmung der Wellenlängen beeinträchtigen, wodurch sich die Differenz der ν_1 und ν_2 in den beiden Serien ergiebt. — Vielleicht sind daher auch bei Mg die Triplets der ersten Nebenserie zusammengesetzt, wenn auch unsichtbar, und dadurch auch dort die Differenz der ν bei beiden Serien zu erklären. Die unbemerkt gebliebene Zusammengesetztheit würde grade in dem beobachteten Sinne wirken, dass sie die Schwingungsdifferenz zu klein werden lässt.

Wenn wir somit für die Erkenntniss dieser zusammengesetzten Triplets Rydberg zu Dank verpflichtet sind, so kann ich doch den weitgehenden Hypothesen,[1]) welche er daran knüpft, nicht zustimmen. Sie sind von zweierlei Art. Erstens nämlich nimmt er an, dass bei allen Paaren und Triplets der ersten Nebenserie nicht nur eine solche, sondern eine noch complicirtere Structur vorhanden sei, dass die stärkste Componente jeder Linie des Triplets nicht nur von zwei oder drei schwächeren Linien nach Roth hin begleitet sei, sondern von unendlich vielen. Jede Linie eines Paares oder Triplets soll eine nach Roth hin abschattirte Serie oder Bande sein, deren Glieder nach Roth hin immer schwächer werden und enger an einander rücken. Zweitens aber will Rydberg auch den Unterschied zwischen Paaren und Triplets verwischen. Beide sollen auch nur Anfänge von Serien mit unendlich vielen Gliedern sein, welche nach kürzeren Wellenlängen näher an einander rücken und schwächer werden. Es soll nur Frage des Intensitätsabfalls sein, wie viele Glieder der Serie wir sehen, ob zwei oder drei.

Jedes einzelne Paar oder Triplet würde danach aus ∞^2 Linien be-

1) J. R. Rydberg, Recherches sur la constitution des spectres d'émission des éléments chimiques. Kgl. Svensk Vet.-Akad. Handl. **32**, Nr. 11 (1890), siehe p. 135 u. ff.

stehen, und vervollständigt etwa aussehen, wie es Fig. 45 zeigt, die Rydberg giebt.

Gegen diese Annahme habe ich verschiedene Bedenken. Zunächst bin ich allen Hypothesen abgeneigt, und nehme nichts als vorhanden an, was nicht wirklich gesehen ist, oder besser gesagt, ich bin immer mehr geneigt, etwas, was noch nicht gesehen ist, als nicht vorhanden, denn als möglich anzunehmen.

Die zweite Hypothese scheint mir aber auch unwahrscheinlich. Die ersten Glieder z. B. einer Tripletserie sind meist sehr stark, z. B. 10, 9, 8 geschätzt; wenn wirklich noch Glieder folgen könnten, so müssen wir erwarten, sie bei dem ersten Triplet zu finden. Oder wir müssten schon noch die neue Hypothese hinzunehmen, dass grade hinter dem dritten Glied, resp. hinter dem zweiten bei Paaren, die Intensität plötzlich gewaltig abfällt. Da bei Paaren nie mehr als zwei Linien, bei Triplets nie mehr als drei beobachtet sind, so scheint es mir richtiger anzunehmen, dass auch nicht mehr existiren.

Gegen die erste Hypothese lässt sich zum Theil derselbe Einwand machen, dass auch bei den stärksten Linien niemals sehr viele Componenten gefunden

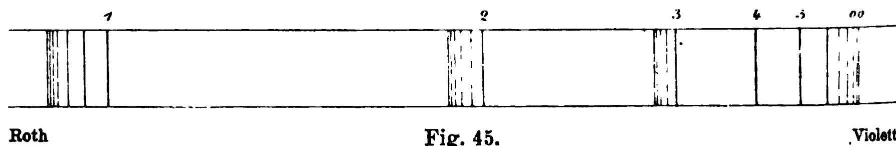


Fig. 45.

worden sind. Allerdings ist er nicht so durchgreifend, weil hier die letzte gesehene Componente immer schon relativ schwach ist. Auch könnte Rydberg für sich anführen, dass anfangs nur 2, dann 3, beim Hg sogar 4 Componenten gefunden worden sind. Aber grade die Triplets von Hg sind beweiskräftig gegen Rydberg's Annahme, dass von jeder Linie Serien nach Roth ausgehen: die Abstände der Linien nehmen nicht regelmässig ab, wie es einer Serie entspricht. Die Abstände sind bei der ersten Linie des Triplets $n = 4$: 35, 60, 3, bei dem Triplet $n = 5$: 21, 23, 20. Dass hier von Anfängen von Serien keine Rede sein kann, ist klar.

Im Spectrum des Ca finden sich noch zahlreiche andere Regelmässigkeiten. Zunächst sind noch zwei Triplets vorhanden, welche nicht zu den Serien gehören, von denen das zweite unscharf nach Violett ist:

$$\left.\begin{matrix}4318.80\\4299.14\\4289.51\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\nu_1 = 105.9\\ \nu_2 = 52.2\end{matrix} \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix}4847.22\\4823.04\\4807.47\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\nu_1 = 103.4\\ \nu_2 = 67.2\end{matrix}$$

Ferner haben wir drei Paare mit der Schwingungsdifferenz ν_1 gefunden:

$$\left.\begin{matrix}6493.97\\6449.95\end{matrix}\right\}\nu_1 = 105.1 \quad \left.\begin{matrix}4302.68\\4283.16\end{matrix}\right\}\nu_1 = 105.9 \quad \left.\begin{matrix}3006.95\\2997.42\end{matrix}\right\}\nu_1 = 105.7$$

dann zwei Paare mit nahezu der doppelten Differenz; dazu gehören die bekannten Linien H und K:

$$\left.\begin{matrix}3968.63\\3933.83\end{matrix}\right\}\text{Schwingungsdiff. } 222.9 \quad \left.\begin{matrix}3737.08\\3706.18\end{matrix}\right\}\text{Schwingungsdiff. } 223.1$$

Rydberg rechnet diese beiden Paare nebst einem dritten

$$\left.\begin{matrix} 3181.40 \\ 3158.98 \end{matrix}\right\} \text{Schwingungsdiff. } 223.09$$

wieder zu besonderen Serien A, die den entsprechenden des Mg analog sind. Dass er damit das Richtige getroffen hat, siehe im Kapitel IX.

Endlich aber besitzt Ca noch mehrere Triplets mit erheblich kleineren Schwingungsdifferenzen ν_3 und ν_4

$$\left.\begin{matrix} 5601.51\ (7) \\ 5594.64\ (8) \\ 5590.30\ (7) \end{matrix}\right\} \begin{matrix} \nu_3 = 21.9 \\ \nu_4 = 13.9 \end{matrix} \qquad \left.\begin{matrix} 4586.12\ (8) \\ 4581.66\ (7) \\ 4578.82\ (7) \end{matrix}\right\} \begin{matrix} \nu_3 = 21.2 \\ \nu_4 = 13.5 \end{matrix}$$

$$\left.\begin{matrix} 5270.45\ (8) \\ 5264.46\ (6) \\ 5260.58\ (4) \end{matrix}\right\} \begin{matrix} \nu_3 = 21.6 \\ \nu_4 = 14.0 \end{matrix} \qquad \left.\begin{matrix} 4098.82\ (4) \\ 4095.25\ (3) \\ 4092.93\ (3) \end{matrix}\right\} \begin{matrix} \nu_3 = 21.3 \\ \nu_4 = 13.8 \end{matrix}$$

Diese Differenzen betragen etwa $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{5}$ von denen der Serien; wir werden später sehen, dass die ν bei verschiedenen Elementen derselben Gruppe ungefähr proportional dem Quadrat des Atomgewichtes sind. Diese engen Triplets würde man danach einem halbirten Atom zuschreiben können.

428. Für das Spectrum des **Strontium** gilt folgende Tabelle:

λ	Intensität	1. Nebenserie n	Abweich.	2. Nebenserie n	Abweich.
7070.7	?			3	+ 75
6878.8	?			3	+ 70
6791.4	?			3	+ 68
4971.85	4				
4968.11	6	4	+ 0.13		
4962.45	8 r				
4876.35	6 r				
4872.66	8 r	4	+ 0.16		
4832.23	8 r	4	— 0.16		
4438.22	5 u			4	+ 0.01
4361.87	5 u			4	— 0.01
4326.60	4			4	— 0.01
4033.25	1				
4032.51	3	5	+ 0.60		
4030.45	5 u				
3970.15	4 u				
3969.42	4 u	5	+ 0.57		
3940.91	3 u	5	+ 0.40		
3865.59	3			5	+ 0.20
3807.51	3	6		5	+ 0.14
3780.58	2			5	+ 0.33
3705.88	5 u	6	+ 0.32		
3653.90	1				
3653.32	4	6	+ 1.66		
3629.15	4	6	+ 1.54		
3628.62	2			6	0.0
3577.45	1			6	0.0
3553.76 ?				6	+ 0.01?
3547.92	5 u	7	+ 0.25		
3504.70	2 u			7	+ 0.08
3499.40	5 u	7	+ 0.62		
3477.33	3 u	7	+ 1.16		

λ	Intensität	1. Nebenserie n	Abweich.	2. Nebenserie n	Abweich.
3457.70	2 u	8	— 0.74		
3456.78	1			7	— 0.08
3434.95	1			7	+ 0.28
3411.62	1 u	8	— 0.32		
3400.39	1 u	9	— 1.81		
3390.09	1 u	8	— 0.34		

Die Formeln für die beiden Serien lauten

1. Nebenserie: $10^8\lambda^{-1} = 31030.64 - 122328\, n^{-2} - 837473\, n^{-4}$

$\nu_1 = 394.03, \quad \nu_2 = 185.91$

2. Nebenserie: $10^8\lambda^{-1} = 31066.16 - 118044\, n^{-2} - 296136\, n^{-4}$

$\nu_1 = 394.25, \quad \nu_2 = 186.89.$

Die erste Nebenserie ist wieder complicirter gebaut, während obige Formel berechnet ist, bevor dieser Bau und alle Componenten erkannt waren. Hier sind zwei der Triplets völlig aufgelöst, während vom dritten nur die mittlere Linie doppelt erkannt ist. Die Berechnung der Formeln kann daher nur mässige Genauigkeit geben. — Die Structur der Triplets erhellt aus folgender Tabelle in Schwingungszahlen

		ν_1		ν_2		
	20113.23	393.91	20507.14	187.24	20694.38	
Differenz	15.15		15.53			
	20128.38	394.29	20522.67			n = 4
Differenz	22.96					
	20151.34					
	24793.90	394.06	25187.96	186.89	25374.85	
Differenz	4.55		4.64			
	24798.45	394.15	25192.60			n = 5
Differenz	12.68					
	24811.13					
			27368.02	186.64	27554.66	
			4.34			
			27372.36			n = 6
	26984.14					

In dieser Zusammenstellung nach Rydberg zeigt sich wieder, dass die Werthe von ν_1 und ν_2 für beide Serien identisch sind, Abweichungen nur scheinbar entstehen durch die ungenügende Kenntniss der Structur. Weiter zeigen die Serienformeln, dass beide Serien nahe an derselben Stelle auslaufen. Die Differenz wird wohl nur von der ungenauen Berechnung der ersten Nebenserie herrühren.

Noch ein Triplet gleicher Art findet sich, welches nicht zu den Serien gehört:

$$\left.\begin{matrix} 3366.43\ (7) \\ 3322.32\ (7) \\ 3301.81\ (7) \end{matrix}\right\} \begin{matrix} \nu_1 = 394.4 \\ \nu_2 = 187.0 \end{matrix}$$

Ferner sind drei Paare mit der Differenz ν_1 und vier Paare mit etwa der doppelten Schwingungsdifferenz vorhanden:

6550.53 / 6386.74	Differenz: 391.5	5451.08 / 5222.43	Differenz: 803.2
4812.01 / 4722.42	„ 394.3	4305.60 / 4161.95	„ 801.6
3351.35 / 3307.64	„ 394.2	4215.66 / 4077.88	„ 801.5
		3475.01 / 3350.89	„ 801.1

Rydberg kennt das zweite und dritte der letzten Paare und nennt sie A. Vergleiche dazu Kapitel IX.

Endlich finden sich vier Triplets mit erheblich kleineren Schwingungsdifferenzen ν_3 und ν_4:

5535.01 / 5504.48 / 5486.37	$\nu_3 = 100.2$, $\nu_4 = 60.0$	4892.20 / 4868.92 / 4855.27	$\nu_3 = 97.7$, $\nu_4 = 57.8$
5257.12 / 5229.52 / 5213.23	$\nu_3 = 100.4$, $\nu_4 = 59.8$	4338.00 / 4319.39 / 4308.49	$\nu_3 = 99.3$, $\nu_4 = 58.6$

429. Im Spectrum des **Baryum** sind Gesetzmässigkeiten von uns nicht entdeckt worden, obgleich sich verschiedene Triplets von verschiedener Grösse finden. Rydberg meint drei Paare gefunden zu haben, deren Schwingungsdifferenz etwa $2\nu_1$ sei, wie solche sich bei Mg, Ca und Sr fanden:

λ	Intensität	$\frac{1}{\lambda}$	Differenzen
6497.07	5 r	15391.55	1691.05
5853.91	10 r	17082.60	
4934.24	10 r	20266.55	1691.16
4554.21	10 r	21957.71	
4900.13	8	20407.62	1690.90
4525.19	5	22198.52	

Nimmt man dazu noch das Paar: 4166.24 / 3891.97 Differenz 1691.47, so scheinen die drei letzten nach den Ergebnissen der Untersuchung im magnetischen Feld in der That den Gruppen A bei Mg, Ca, Sr zu entsprechen. Siehe darüber Kapitel IX.

430. Die Spectren der nächsten Gruppe verwandter Elemente, Zn, Cd, Hg sind ganz analog unter einander und mit den eben besprochenen Spectren. Ich kann mich daher kürzer fassen.

Die Zahlen für **Zink** sind:

λ	Intensität	1. Nebenserie n	Differenz	2. Nebenserie n	Differenz
4810.71	10 r			3	+ 58
4722.26	10 r			3	+ 56
4680.38	10 r			3	+ 55
3346.04	4				
3345.62	7 r	4	— 0.08		
3345.13	10 r				
3303.03	8 r				
3302.67	8 r	4	+ 0.03		
3282.42	8 r	4	0.00		
3072.19	10 r			4	+ 0.00
3035.93	10 r			4	+ 0.03
3018.50	8 r			4	— 0.02
2802.11	4				
2800.97	7 r	5	+ 0.03		
2800.17	8 r				
2771.05	6 r				
2770.94	8 r	5	— 0.04		
2756.53	6 r	5	+ 0.04		
2712.60	7 uR			5	+ 0.02
2684.29	7 uR			5	+ 0.01
2670.67	6 uR			5	+ 0.02
2608.65	8 r	6	+ 0.06		
2582.57	7 r	6	+ 0.01		
2570.00	5 r	6	+ 0.03		
2567.99	5 uR			6	— 0.01
2542.53	5 uR			6	— 0.07
2530.34	4 uR			6	— 0.07
2516.00	6 u	7	— 0.11		
2493.67	4 u			7	— 0.04
2491.67	6 u	7	— 0.21		
2479.85	4 uR	7	— 0.30		
2469.72	3 uR			7	— 0.03
2463.47	4 u	8	— 0.39		
2457.72	2 uR			7	— 0.52
2449.76	1			8	— 0.20
2439.94	4 u	8	— 0.69		
2430.74	2 u	8 + 9			
2427.05	1 u			8	+ 0.22
2415.54	1 u			8	— 0.17
2407.98	6 u	9	— 0.61		

Die Serien werden durch die Formeln dargestellt:

1. Nebenserie: $10^8\lambda^{-1} = 42945.32 - 131641\, n^{-2} - 1236125\, n^{-4}$

$\nu_1 = 386.39, \quad \nu_2 = 189.77$

2. Nebenserie: $10^8\lambda^{-1} = 42954.59 - 126919\, n^{-2} - 632850\, n^{-3}$

$\nu_1 = 389.06, \quad \nu_2 = 189.67$

Die Formel für die erste Nebenserie ist wieder ungenügend, weil die Structur der Triplets nur bei den ersten beiden Gliedern erkennbar ist; dem ist es wohl zuzuschreiben, dass die ν in beiden Serien nicht identisch sind. Beide Serien laufen an derselben Stelle aus, beide geben für n = 3 die kleinsten positiven Werthe.

Im Zn-Spectrum sind noch zwei gleiche Triplets vorhanden.

2781.33 (4 u V)
2751.49 (3 u V)
2736.96 (3 u)
} $\nu_1 = 389.9$, $\nu_2 = 192.9$

2601.03 (3 u)
2575.15 (3 u)
2562.70 (3 u)
} $\nu_1 = 386.4$, $\nu_2 = 188.6$

Das erste dieser Triplets ist verbreitert nach Violett, es liegt dicht neben dem Triplet n = 5 der ersten Nebenserie, wie wir das auch bei anderen Elementen finden; das zweite ist symmetrisch verbreitert und liegt bei n = 6 der ersten Nebenserie.

Das Zink zeigt im Ultraviolett eine einzelne unverhältnissmässig starke umgekehrte Linie, wohl die stärkste des ganzen Spectrums, deren Wellenlänge nach Ames 2138 ist. Wir werden Aehnliches bei Cd und Hg finden. Rydberg meint, dass auch im Zn-Spectrum sich die mit A bezeichneten Paare finden. Er rechnet als solche:

2558.03 2502.11	Differenz: 870.88
2138.5 2099.0	„ 880
2060.8 2024.2	„ 877.3

Kayser und Runge haben nur das erste Paar photographirt, die folgenden giebt Hartley. Ob die Wahl dieser Paare und ihre Beziehung berechtigt ist, lässt sich vorläufig nicht controlliren.

431. Die gesetzmässigen Linien des **Cadmiums** sind folgende:

λ	Intensität	1. Nebenserie n	Abweich.	2. Nebenserie n	Abweich.
5086.06	10 r			3	+ 68
4800.09	10 r			3	+ 61
4678.37	9 r			3	+ 57
3614.58	4				
3613.04	8 r	4	+ 0.06		
3610.66	10 r				
3467.76	7 r	4	+ 0.03		
3466.33	9 r				
3403.74	9 r	4	— 0.01		
3252.63	8 uR			4	+ 0.01
3133.29	8 uR			4	+ 0.08
3081.03	6 uR			4	+ 0.12
2982.01	1				
2981.46	4 r	5	— 0.19		
2980.75	8 r				
2881.34	4 r	5	— 0.02		
2880.88	7 r				
2868.35	5 uR			5	— 0.02
2837.01	7 r	5	— 0.04		
2775.09	5 uR			5	— 0.01
2764.29	3 r	6	+ 0.56		
2763.99	6 r				
2733.97	4 uR			5	— 0 02
2712.65	5 uR			6	+ 0.03
2677.65	7 u	6	+ 0.01		
2660.45	4 uR	7	+ 0.37		
2639.63	5 r	6	+ 0.29		
2632.29	3 uR			7	+ 0.12
2629.15	4 uR			6	+ 0.09
2601.99	3 u	8	— 0.11		
2592.14	5 uR			6	0.00
2582.86	6 u			8	— 1.75
2580.33	3 u	7	— 0.16		
2553.61	4 uR			7 und 9	

λ	Intensität	1. Nebenserie n	Differenz	2. Nebenserie n	Differenz
2544.90	3 u	7	— 0.06		
2525.57	2 u	8	— 0.33		
2521.74	1 u			7	+ 3.16
2507.93	1 u			8	— 0.71
2491 [1]		8			
2474.15	1 u			8	— 0.85

Die Formeln für die Serien lauten:

1. Nebenserie $10^8\lambda^{-1} = 40755.21 - 128635\, n^{-2} - 1289619\, n^{-4}$

$\nu_1 = 1159.39, \quad \nu_2 = 542.04$

2. Nebenserie $10^8\lambda^{-1} = 40797.12 - 126146\, n^{-2} - 555137\, n^{-4}$

$\nu_1 = 1171.68, \quad \nu_2 = 541.78$

In Bezug auf die erste Nebenserie ist wie in den vorigen Fällen zu bemerken, dass sie berechnet ist, bevor der wahre Bau erkannt war, und dass sich auch jetzt eine genaue Rechnung noch nicht durchführen lässt, weil nur die zwei ersten Triplets vollständig erhalten sind. Bei ihnen aber ergeben sich dieselben Werthe von ν_1 und ν_2, welche in der zweiten Nebenserie erhalten sind, wie folgende Tabelle zeigt:

		Differenz ν_1		Differenz ν_2	
	27665.73	1171.33	28837.06	542.39	29379.45
Differenz	11.79		11.90		
	27677.52	1171.44	28848.96		
Differenz	18.25				
	27695.77				
	33534.43	1171.64	34706.07	542.31	35248.38
Differenz	6.18		5.55		
	33540.61	1171.01	34711.62		
Differenz	7.99				
	33548.60				

Wir haben im Cd-Spectrum noch drei Triplets gefunden, das eine unscharf nach Violett hinter $n = 5$ der ersten Nebenserie, das zweite symmetrisch verbreitert hinter $n = 6$, endlich ein stärkeres umgekehrtes im äussersten Ultraviolett. Die Wellenlängen sind

2961.64	$\nu_1 = 1171.5$	2756.69	$\nu_1 = 1166.4$	2329.35	$\nu_1 = 1170.4$
2862.33		2670.81		2267.53	
2818.66	$\nu_2 = 541.3$	2632.29	$\nu_2 = 547.9$	2239.93	$\nu_2 = 543.4$

Dann haben wir einige Paare, deren Schwingungsdifferenz gleich ν_1 ist; endlich besitzt Cd eine einzelne ungewöhnlich starke umgekehrte Linie im Ultraviolett bei 2288.10, die der einzelnen Linie im Zn wohl entsprechen wird.

Rydberg führt einige Paare an, welche eine etwas grössere Schwingungsdifferenz besitzen, als $2\nu_1$. Die Linien dreier dieser Paare haben wir auch im Bogen beobachtet:

1) Von J. Ames beobachtet: Phil. Mag. (5) **30**. p. 33—48 (1890).

3534.69 (4) } 3249.40 (7) }, 2748.68 (3 u R) } 2573.12 (4 u) }, 2321.23 (1) } 2194.67 (1) }, 2265.13 (4 r) } 2144.45 (4 r) }

mit den Schwingungsdifferenzen: 2483.9, 2482.22, 2484.33, 2484.43.

Wir haben das erste dieser Paare im Bogen nicht gefunden, es sind daher die Zahlen von Bell genommen. Rydberg hält diese Paare für die mit A bezeichneten Linien, und sie haben ja in der That eine Schwingungsdifferenz von etwas mehr als $2\,\nu_1$.

432. Die Linien des **Quecksilber**-Spectrums, welche für uns in Betracht kommen, sind folgende:

λ	Differenz	1. Nebenserie n	1. Nebenserie Abweich.	2. Nebenserie n	2. Nebenserie Abweich.
5460.97	10 r			3	+ 57
4358.56	9 r			3	+ 56
4046.78	6 r			3	+ 48
3663.46	?	}			
3663.05	6 r ?	} 4			
3655.00	5 r	}			
3650.31	10 r	}			
3341.70	6 u R			4	— 0.01
3131.95	7 r	}			
3131.66	8 r	} 4			
3125.78 v	9 r	}			
3027.66	?	}			
3025.79	?	} 5			
3023.64	?	}			
3021.68	?	}			
2967.64	?	} 4			
2967.37	?	}			
2925.51	7 u R			5	+ 0.02
2893.67	6 u R			4	— 0.03
2803.69	4 u R	6			
2759.83	5 u R			6	+ 0.05
2752.91	6 u R			4	+ 0.01
2699.74	3 u	7			
2675.20	2 u			7	+ 0.24
2655 29	5 r	}			
2653.86	5 r	} 5			
2652.22	7 r	}			
2576.31	7 u R			5	+ 0.01
2536.12	?	} 5			
2534.89	7 r	}			
2482.14	4 u	6			
2464.15	5 u R			5	+ 0.05
2446.96	5 u R			6	+ 0.04
2399.64	4 u	7			
2378.40	5 u R	6			
2345.41	4 u R			6	— 0.07
2301.57	1 u	7			

Es sind also wieder dieselben Verhältnisse, wie bei den vorigen Elementen. Die Triplets der ersten Nebenserie sind noch complicirter gebaut, als die der anderen Elemente, da die Linien aus 4, 3 und 2 Componenten bestehen. Nur die zwei ersten Triplets sind durch Runge und Paschen[1]) vollständig in Geisslerröhren erhalten worden, während im Bogen die Linien

1) C. Runge und F. Paschen, On the compound triplets in the line spectrum of mercury. Astrophys. J. **14**. p. 49—51 (1901), Drudes Ann. **5**. p. 725—728 (1901).

zu unscharf sind, um die Trennung zu gestatten. Die Structur ergiebt sich aus folgender Tabelle:

		ν_1		ν_2	
	27296.60	4632.39	31928.99	1767.82	33696.81
Differenz	3.05		2.96		3.06
	27299 65	4632.30	31931.95	1767.92	33699.87
Differenz	60.13		60.06		
	27359.78	4632.23	31992.01		
Differenz	35.15				
	27394.93				
	33028.81	4631.86	37660.67	1769.64	39430.31
Differenz	20.41		20.29		19.14
	33049.22	4631.74	37680.96	1768.92	30449.45
Differenz	23.50		23.31		
	33072.72	4631.55	37704.27		
Differenz	21.45				
	33094.17				

Die Gleichungen für die beiden Serien lauten nach der Berechnung von Kayser und Runge

1. Nebenserie: $10^8\lambda^{-1} = 40159.60 - 127484\, n^{-2} - 1252695\, n^{-4}$

$\nu_1 = 4633.27, \quad \nu_2 = 1767.91$

2. Nebenserie: $10^8\lambda^{-1} = 40217.98 - 126361\, n^{-2} - 613268\, n^{-4}$

$\nu_1 = 4633.03, \quad \nu_2 = 1767.43$

Dazu ist jedoch zu bemerken, dass die erste Formel nicht ganz richtig sein kann, weil der Bau der Triplets nicht genügend bekannt ist; daher zeigen sich auch grössere Differenzen zwischen Rechnung und Beobachtung. Ferner ist wieder ein Triplet bei $n = 5$ der ersten Nebenserien gefunden, welches verbreitert nach Violett ist, und ein symmetrisch verbreitertes bei $n = 6$, welche nur mit geringer Genauigkeit gemessen sind.

$$\left.\begin{matrix} 3007.02 \\ 2642.70 \\ 2524.80 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} \nu_1 = 4584.6 \\ \nu_2 = 1767.0 \end{matrix} \qquad \left.\begin{matrix} 2799.76 \\ 2478.09 \\ 2374.10 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} \nu_1 = 4636.3 \\ \nu_2 = 1767.6 \end{matrix}$$

Dann ist eine Reihe von Paaren mit der Differenz ν_1 gefunden; endlich besitzt Hg eine isolirte ungewöhnlich starke Linie bei 2536.72. Rydberg meint, sie gehöre zu den mit A bezeichneten Linien. Er rechnet dazu das Paar

$$\left.\begin{matrix} 2847.85 \ (4\ u) \\ 2224.73 \ (4) \end{matrix}\right\} \text{Differ. } 9835.06$$

und 2536 soll die erste Linie eines zweiten Paares sein; die zweite Linie würde etwa bei 2030 liegen, ist aber bisher nicht beobachtet. — Ob diese Hypothese richtig ist, lässt sich nicht prüfen.

433. Von den Elementen der dritten Mendelejeffschen Colonne sind nur für Al, In, Tl Gesetzmässigkeiten beobachtet worden. Von **Bor** sind im Bogen nur zwei Linien sicher gemessen, die ein Paar zu bilden scheinen:

$$\left.\begin{matrix} 2497.80 \\ 2496.84 \end{matrix}\right\} \nu = 15.4$$

Wenn **Rydberg** aus ihnen und noch 3 Linien, deren eine von **Hartley**, die beiden andern von **Ciamician** beobachtet sind, zwei Serien von Paaren construirt, so ist das vollkommen hypothetisch.

Ebenso hypothetisch ist die Rechnung von **Rydberg** für Ga. Hier sind nur 2 Linien beobachtet. **Rydberg** nimmt an, sie bilden ein Paar, sie gehören zur zweiten Nebenserie. Dann construirt er aus der Analogie mit den benachbarten Elementen ein vollständiges Spectrum hinzu. Wenn ich auch glaube, dass seine Construction ziemlich das Richtige getroffen hat, so will ich doch dies hypothetische Spectrum übergehen. Eine photographische Feststellung des wirklichen Spectrums wäre aber sehr interessant.

434. Die Elemente Al, In, Tl dagegen besitzen je zwei Serien von Paaren; die eine Serie enthält stärkere leicht umkehrbare Linien; wir nennen sie daher erste Nebenserie. Diese Bezeichnung wird noch dadurch gestützt, dass die erste Linie selbst wieder aus zwei Linien zusammengesetzt ist, was an die Elemente der vorigen **Mendelejeff**schen Colonne erinnert; die Linien der anderen Serie sind schwächer, unschärfer, einfach, wir nennen diese Serie daher zweite Nebenserie.

Alle diese Serien werden im Ganzen durch unsere Formeln genügend dargestellt; allein es ist bemerkenswerth, dass die Formel für die erste Nebenserie des Al und für die zweite des Tl erheblich schlechter passt, als für alle bisher besprochenen Serien.

Für das **Aluminium** ergiebt sich folgende Tabelle.

λ	Intensität	1. Nebenserie n	1. Nebenserie Abweich.	2. Nebenserie n	2. Nebenserie Abweich.
3961.68	10 r			3	+ 53
3944.16	10 r				+ 52
3092.95	6 r	4			
3092.84	9 r				
3082.27	10 r				
2660.49	9 r			4	0.0
2652.56	9 r				0.0
2575.49	4 r	5			
2575.20	8 r				
2568.08	9 r				
2378.52	5 r			5	0.0
2372.21	4 r				0.0
2373.45	4 r	6			
2373.23	6 r				
2367.16	8 r				
2269.20	8 r	7	— 0.04		
2263.52	8 r		+ 0.03		
2263.83	3 r			6	0.0
2258.27	3				0.0
2210.15	6 r	8	+ 0.15		
2204.73	6 r		+ 0.17		
2204.73	6 r			7	— 0.08
2199.71	1 r				+ 0.33
2174.13	2 r	9	— 0.15		
2168.87	2 r		— 0.13		
2150.69	1 r	10	— 0.26		
2145.48	1 r		— 0.31		
2134.81	1 r	11	— 0.01		
2129.52	1 r		— 0.21		
2123.44	1 r	12	+ 0.28		
2118.58	1 r		+ 0.44		

Berechnet man die Gleichungen für die erste Nebenserie aus den ersten Paaren $n = 4, 5, 6$, so erhält man für die folgenden Paare, $n = 7$ bis $n = 12$ wachsende positive Abweichungen gegen die Beobachtungen, welche bis zu 14 A. E. gehen. Das zeigt, dass noch ein weiteres Glied in der Formel fehlt. Da aber durch ein solches alle Constanten unsicherer werden, ist die Formel aus den Gliedern $n = 7$ bis $n = 12$ berechnet worden. Berechnet man nach ihr die Wellenlängen für $n = 4, 5, 6$, so erhält man viel zu grosse Werthe, woraus zu schliessen ist, dass das fehlende Glied hier, — abweichend von den übrigen Formeln, — positives Vorzeichen haben muss.

Die Formeln lauten:

$$\text{1. Nebenserie: } 10^8 \lambda^{-1} = 48308.2 - 156662\, n^{-2} - 2505331\, n^{-4}$$
$$\nu = 112.0$$

$$\text{2. Nebenserie: } 10^8 \lambda^{-1} = 48244.4 - 127527\, n^{-2} - 687819\, n^{-4}$$
$$\nu = 112.0$$

Im Ultraroth muss das Paar $n = 5$ der ersten Nebenserie liegen. Wahrscheinlich entspricht ihm eine von Becquerel beobachtete Linie bei 11280 welche er als „vielleicht mehrfach" bezeichnet.

Wir haben noch zwei Paare mit derselben Schwingungsdifferenz beobachtet, die beide nach Roth verbreitert sind:

$$\left.\begin{matrix}2426.22\\2419.64\end{matrix}\right\}\ \nu = 112.1, \qquad \left.\begin{matrix}2231.27\\2225.27\end{matrix}\right\}\ \nu = 110.8$$

Das erste Paar liegt wieder hinter $n = 5$ der ersten Nebenserie. Rydberg nimmt nach ungenauen Messungen noch einige weitere Paare an, welche aber, wie unsere Messungen zeigen, keine Paare mit derselben Schwingungsdifferenz sind.

Rydberg ordnet übrigens auf Grund der älteren unvollständigen Messungen und bei Unkenntniss des Aussehens der Linien die Paare ganz anders zu Serien. Zur ersten Nebenserie rechnet er die Linie von Becquerel und unsere Paare $n = 4$ und $n = 5$ derselben Serie; weitere Glieder kennt er nicht. Die Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung betragen aber für diese drei Glieder: $-19, +34, -14$ A. E., also ein ganz ungenügender Anschluss seiner Gleichung. Zur zweiten Nebenserie rechnet er unsere Glieder $n = 3$, $n = 4$ der zweiten Nebenserie, dann aber die Glieder $n = 6$ bis $n = 12$ der ersten Nebenserie. Die Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung sind $+3, +13, +9, -4, -6, -6, -5, -3, -3$ A. E. was auch ganz ungenügend ist, während bei uns der Anschluss gut ist. Zudem zeigt das Aussehen der Linien, z. B., dass $n = 6$ dreifach ist, dass diese Gruppen zur ersten, nicht zur zweiten Nebenserie gehören.

435. Die gesetzmässigen Linien des **Indiums** enthält folgende Tabelle:

λ	Intensität	1. Nebenserie n	Abweich.	2. Nebenserie n	Abweich.
4511.44	10 r			3	+ 68
4101.87	8 r				+ 56
3258.66	5 r		0.0		
3256.17	10 r	4			
3039 46	8 r		0.0		
2932.71	6 r			4	0.0
2753.97	6 r				0 0
2714.05	6 r	5	0.0		
2710.38	8 r				
2601.84	6 r			5	0.0
2560.25	8 r	5	0.0		
2523.08	5 r	6	0.0		
2521.45	7 r				
2468.09	4 r			6	0.0
2460.14	4 r			5	0.0
2430.8	2 r	7	— 0.7		
2429.76	2 r				
2399.33	4 r			7	+ 0.1
2389.64	7 r	6	0.0		
2379.74	1 r	8	— 0.2		
2357.7	1 r			8	— 0.1
2340.30	3 r			6	0.0
2306.8	2 r	7	— 0.6		
2278.3	1 r			7	0.0
2260.6	1 r	8	— 0.2		
2241.6	1 r			8	0.0
2230.9	1 r	9	— 0.8		
2218.3	1 r			9	+ 0.3
2211.2	1 r	10	– 1.0		
2200.0	1 r			10	— 1.9
2197.5	1 r	11	— 0.9		
2187.5	1 r	12	— 0.8		
2180.0	1 r	13	— 0.6		

Die Formeln für die Serien lauten:

1. Nebenserie: $10^8\lambda^{-1} = 44515.4 - 139308\, n^{-2} - 1311032\, n^{-4}$

$$\nu = 2213.2$$

2. Nebenserie: $10^8\lambda^{-1} = 44535.0 - 126766\, n^{-2} - 643584\, n^{-4}$

$$\nu = 2213.2$$

Sie sind in beiden Fällen aus den Gliedern $n = 4, 5, 6$ berechnet. Für die erste Nebenserie ist die complicirte Structur für die Glieder $n = 4, 5, 6, 7$ beobachtet, für $n = 8$ nur ein Paar, und für die folgenden bis $n = 13$ nur die stärkere Linie; ebenso sind bei der zweiten Nebenserie für $n = 9$ und $n = 10$ nur je eine Linie beobachtet.

Ausserdem haben wir im In noch ein stark verbreitertes schwaches Paar gefunden

$$\left.\begin{matrix} 2720.10 \\ 2565.59 \end{matrix}\right\} \nu = 2214.0.$$

436. Die Linien der Serien vom **Thallium** sind folgende:

λ	Intensität	1. Nebenserie n	Abweich.	2. Nebenserie n	Abweich.
5350.65	10 r			3	— 168
3775.87	10 r				— 83
3529.58	8 r	4	+ 0.02		
3519.39	10 r				

λ	Intensität	1. Nebenserie n	1. Nebenserie Abweich.	2. Nebenserie n	2. Nebenserie Abweich.
3229.88	9 r			4	— 21.7
2921.63	6 r	} 5	— 0.07		
2918.43	9 r				
2826.27	8 r			5	— 3.65
2767.97	10 r	4	— 0.04		
2710.77	5 r	} 6	+ 0.13		
2709.33	8 r				
2665.67	6 r			6	— 1.69
2609.86	4 r	} 7	— 0.02		
2609.08	6 r				
2585.68	6 r			7	+ 0.01
2580.23	8 r			4	— 13.86
2553.07	3 r	} 8	— 0.12		
2552.62	5 r				
2538.27	3 r			8	+ 0.04
2517.50	4 r	9	— 0.34		
2508.03	2 r			9	+ 0.01
2494.00	3 r	10	— 0.19		
2487.57	1 r			10	+ 0.08
2477.58	2 r	11	+ 0.06		
2472.65	1 r			11	— 0.21
2465.54	1 r	12	+ 0.24		
2462.01	1 r			12	— 0.03
2456.53	1 r	13	+ 0.47		
2453.87	1 r			13	+ 0.07
2449.57	1 r	14	+ 0.68		
2447.59	1 r			14	+ 0.22
2444.00	1 r	15	+ 0.79		
2442.24	1 r			15	— 0.01
2439.58	1 r	16	+ 0.95		
2379.66	7 r	5	— 0.07		
2316.01	6 r			5	— 2.48
2237.91	6 r	6	+ 0.10		
2207.13	4 r			6	— 1.10
2168.68	5 r	7	— 0.01		
2152.08	2 r			7	+ 0.14
2129.39	2 r	8	— 0.01		
2119.2[1])				8	+ 0.3
2105.1		9	+ 0.35		
2098.5				9	+ 0.5
2088.8		10	+ 0.60		
2083.2				10	— 0.3
2077.3		11	+ 0.80		
2072.4				11	— 0.9
2069.2		12	+ 1.28		
2062.3		13	+ 0.89		
2057.3		14	+ 0.94		
2053.9		15	+ 1.55		

Die Serienformeln lauten:

1. Nebenserie: $10^8\lambda^{-1} = 41542.7 - 132293\, n^{-2} - 126522\, n^{-4}$

$\nu = 7794.9$

2. Nebenserie: $10^8\lambda^{-1} = 41506.4 - 122617\, n^{-2} - 790693\, n^{-4}$

$\nu = 7794.9$

Die erste Nebenserie ist dabei aus allen von uns beobachteten Linien berechnet, und der Anschluss ist recht befriedigend, da die Genauigkeit der Messungen bei den meist umgekehrten Linien mässig ist. Für $n = 3$ ergiebt

1) Die Linien von hier an sind nur von Cornu beobachtet, von uns auf Rowlands Normalen umgerechnet. Sie werden erheblichere Beobachtungsfehler haben.

die Formel 8910 und 5268; wahrscheinlich werden die wahren Linien grössere Wellenlänge haben, aber sie sind beide nicht beobachtet worden.

Die zweite Nebenserie macht Schwierigkeiten, sie stimmt viel schlechter, als die meisten anderen Serien. Obige Formel ist berechnet aus den Gliedern n = 7 bis n = 15, um die Constanten möglichst genau zu haben. Durch andere Berechnung könnte man natürlich den Anschluss für die ersten Glieder sehr viel besser machen, dann weichen die hinteren stärker ab.

Auch Tl hat zwei überflüssige Paare

$$\left.\begin{matrix}2978.05\\2416.78\end{matrix}\right\}\nu = 7798.4 \qquad \left.\begin{matrix}2895.52\\2362.16\end{matrix}\right\}\nu = 7798.0$$

Das erste ist verbreitert nach Roth, das zweite, welches hinter dem Paare n = 5 der ersten Nebenserie liegt, ist wieder verbreitert nach Violett.

437. Noch für ein Element, das **Mangan**, haben Kayser und Runge[1]) zwei Serien gefunden, welche Triplets besitzen und den Character von Nebenserien haben, da sie an derselben Stelle auslaufen. Das Spectrum ist im Uebrigen nicht genauer untersucht, sondern nur die leicht in die Augen fallenden Triplets sind gemessen. Die Messungen ergeben:

λ	1. Nebenserie n	Abweich.	2. Nebenserie n	Abweich.
4823.68			3	0.00
4783.58				— 0.01
4754.21				— 0.01
3569.95	4	0.00		
3548.16		+ 0.01		
3531.95		— 0 02		
3178.59			4	— 0.01
3161.14				0.00
3148.29				0.00
2940.49	5	— 0.01		
2925.67		— 0.03		
2914.72		— 0.04		
2726.27	6	+ 0.02		
2713.47		— 0.05		
2704.08		+ 0.03		

Die Formeln lauten:

1. Nebenserie: $10^8\lambda^{-1} = 41223.86 - 125299\, n^{-2} - 1377549\, n^{-4}$

$\nu_1 = 172.07, \quad \nu_2 = 129.14$

2. Nebenserie: $10^8\lambda^{-1} = 41222.15 - 119890\, n^{-2} - 580770\, n^{-4}$

$\nu_1 = 173.78, \quad \nu_2 = 129.14$

Das erste Triplet der ersten Nebenserie besteht auch hier aus mehrfachen Linien, die Anordnung scheint aber noch verwickelter zu sein, als bei den Elementen der zweiten Mendelejeffschen Colonne.

438. Nachdem ich so in möglichster Kürze, doch mit Angabe des Zahlenmaterials, alles, was Kayser und Runge an Serien gefunden haben, zusammengestellt habe, muss ich noch näher auf die Untersuchungen von Rydberg eingehen.

1) H. Kayser und C. Runge, Ueber die Spectren der Elemente. 7. Abschnitt. Ueber die Spectren von Zinn, Blei, Arsen, Antimon. Wismuth. Abh. Berl. Akad. 1894.

Es ist schon angegeben, dass seine Gleichung zunächst die Gestalt hat

$$n = n_0 - \frac{N_0}{(m + \mu)^2},$$

wo n die Schwingungszahl einer Linie bedeutet, N_0 für alle Serien constant sein soll und zwar gleich der Constanten, die sich aus der Balmerschen Formel für Wasserstoff ergiebt: $N_0 = 109721.6$; ferner durchläuft m die Reihe der ganzen Zahlen für die verschiedenen Linien einer Serie, n_0 und μ sind für die betreffende Serie characteristische Constante.

Die Formel würde der von Kayser und Runge wesentlich vorzuziehen sein, wenn sie dasselbe leistete, da sie nur 2 Constanten n_0 und μ besitzt. Aber es zeigt sich, dass sie die Beobachtungen schlecht wiedergiebt, nach Rydbergs eigenen Tabellen ist fast kein Element vorhanden, wo nicht Abweichungen bis zu 10 A. E. vorkommen, und es sind selbst solche von 34 A. E. verzeichnet. Dabei ist sehr auffallend, dass namentlich die zweite Nebenserie durchaus schlecht dargestellt wird, dass in den Abweichungen ein deutlicher Gang zu bemerken ist. Z. B. sind bei Ca die Abweichungen der sich folgenden Triplets: — 7, + 17, + 2, — 5, — 7, — 10, bei Al: + 3, + 13, + 9, — 4, — 6, — 5 u. s. w., bei Tl: — 1, + 17, + 5, — 3, — 2 u. s. w. Es ist also immer bei dem ersten Glied eine kleine, positive oder negative Differenz vorhanden, dann folgt eine grosse positive Differenz, die abnimmt, um wachsenden negativen Differenzen Platz zu machen. Man könnte einwenden, dass Rydbergs Zahlenmaterial zu schlecht sei; wir haben daher für zwei Fälle[1]) seine Formel auf unsere Beobachtungen angewendet, und ich will die Zahlen hier anführen.

Berechnet man für die Hauptserie des K die Constanten n_0 und μ aus den Wellenlängen 7665.6 und 4044.29, so erhält man für die weiteren Glieder:

Berechnet	Beobachtet	Abweichung
3430.8	3446.5	+ 15.7
3196.7	3217.3	+ 20.6
3079.5	3102.2	+ 22.7
3011.7	3034.9	+ 23.2
2968.7	2992.3	+ 23.6
2939.6	2963.4	+ 23.8
2919.0	2942.8	+ 23.8

Für die beiden Nebenserien des Mg haben wir aus allen gemessenen Linien nach der Methode der kleinsten Quadrate die Rydbergschen Constanten berechnet, indem wir für N_0 den auf Rowlands Normalen reducirten Werth 109704.1 nahmen. Man findet die Formeln für die erste Linie der Triplets:

$$10^8\, n = 39793.50 - 109704.1\, (m + 0.825366)^{-2}$$
$$10^8\, n = 39793.50 - 109704.1\, (m + 0.342151)^{-2}$$

1) Siehe H. Kayser und C. Runge, Ueber die Spectren der Elemente. Abschnitt 3 und Abschnitt 4. Abhandl. der Berl. Akad. 1890 und 1891.

m	Berechnet	Beobachtet	Differenz	Differ. geg. unsereFormel	Fehlergrenze
2	3838.66	3838.44	— 0.22	— 0.02	0.03
3	3096.29	3097.06	+ 0.77	+ 0.01	0.03
4	2850.47	—	—	—	—
5	2735.18	2736.84	+ 1.66	— 0.00	0.10
6	2671.04	2672.90	+ 1.86	— 0.25	0.20
7	2631.44	2633.13	+ 1.69	— 0.67	1.00
2	5051.73	5183.84	+ 132.11	+ 53.11	—
3	3336.43	4336.83	+ 0.40	— 0.03	0.03
4	2943.34	2942.21	— 1.13	+ 0.05	0.03
5	2781.68	2781.53	— 0.15	— 0.02	0.03
6	2697.88	2698.44	+ 0.56	+ 0.11	0.10
7	2648.41	2649.30	+ 0.89	+ 0.27	0.50

Man wird ohne Weiteres zugeben, dass unsere Formel mehr leistet, dass die Rechnung innerhalb der Fehlergrenzen bei Rydberg nicht mit der Beobachtung übereinstimmt.

Lässt man aber die Constanz von N_0 bei Rydberg fallen, so stellt seine Gleichung die Beobachtungen ebenso gut dar, wie unsere, in einzelnen Fällen etwas schlechter, in anderen etwas besser. So muss in der obigen Serie von K für N_0 98743.6 gesetzt werden, um ähnlich zu passen, wie unsere Formel.

Der Vorzug der Rydbergschen Formel ist damit aber verschwunden, sie hat auch drei zu bestimmende Constante. Dass sie so weit bei unverändertem Werth von N_0 passt, liegt nur daran, dass auch nach unseren Resultaten die eine Constante (bei uns B genannt) sich verhältnissmässig wenig ändert.

Das legt allerdings die Vermuthung nahe, dass in der wahren Formel, welche weder Rydberg noch wir gefunden haben, eine allen Formeln gemeinsame Naturconstante vorkommt. Aber gegenüber den bisher aufgestellten Formeln heisst es der Beobachtung Zwang anthun, wenn man die Constanz einer Grösse, N_0 oder B, behauptet.

439. Auch auf anderem Wege lässt sich zeigen, dass Rydbergs Annahme zwar angenähert, aber nicht streng richtig ist. Er kommt zu dem Gesetz auf folgende Weise: Die Regelmässigkeit der Serien legt den Gedanken nahe, die Wellenlängen als Function einer Grösse m zu betrachten, welche die Reihe der ganzen Zahlen durchläuft. Um die Function von m zu finden, trägt Rydberg die ganzen Zahlen als Abscissen, die sich folgenden Wellenlängen einer Serie als Ordinaten auf. Die Endpunkte der Ordinaten werden durch eine Curve verbunden, welche zwei Assymptoten parallel den Axen zu besitzen scheint. Der Versuch, die Curve als gleichseitige Hyperbel zu betrachten, zeigt jedenfalls, dass die Wellenlängen die Werthe einer sich gleichmässig ändernden Function von m sind, wenn auch die gleichseitige Hyperbel nicht die wahre Curve ist. Da die Constanz der Schwingungsdifferenz der Paare und Triplets erkannt ist, nimmt Rydberg statt der Wellenlängen die

Schwingungszahlen. Er berechnet eine Tabelle, deren Horizontalreihen durch die Schwingungsdifferenzen zwischen den sich folgenden Gliedern je einer Serie gebildet sind. Dabei findet er, dass sich die Horizontalreihen so ordnen lassen, dass in allen Verticalspalten die Zahlen von oben nach unten abnehmen, und ebenso von der letzten Zahl einer Spalte zur ersten der nächstfolgenden. Danach scheint es wahrscheinlich, dass sich die sämmtlichen Schwingungsdifferenzen durch eine einzige Function F $(m+\mu)$ darstellen lassen. Für jede Reihe ist μ constant und m durchläuft die ganzen Zahlen; für jede Spalte ist m unverändert und μ nimmt nach einem unbekannten Gesetz so zu, dass es im Ganzen in einer Spalte um weniger als eine Einheit wächst.

Ist diese Annahme richtig, so folgt daraus für die Schwingungszahl n_m, welche dem m^{ten} Gliede entspricht:

$$n_m = n_{m+1} - F(m+\mu)$$

$$n_{m+1} = n_{m+2} - F(m+\mu+1).$$

Da mit wachsendem m die Schwingungszahlen sich einer festen Grenze n_0 zu nähern scheinen, folgt durch Addition der Gleichungen

$$n_m = n_0 - \sum_{m=m}^{\infty} F(m+\mu),$$

oder, wenn man für die Summe rechts das Zeichen $f(m+\mu)$ einführt:

$$n_m = n_0 - f(m+\mu)$$

Die Function f wäre für alle Serien dieselbe und nur n_0 und μ könnten sich ändern.

Nach der Balmerschen Formel ist für Wasserstoff

$$n_m = 27430.4 - 109721.6\ m^{-2}.$$

Es muss daher für einen besonderen Werth von μ, etwa μ',

$$f(m+\mu') = 109721.6\ m^{-2}$$

sein. Nimmt man an, dass diese Gleichung für beliebige Werthe von m gilt und setzt $m+\mu-\mu'$ statt m im f, so wird

$$f(m+\mu) = 109721.6\,(m+\mu-\mu')^{-2}$$

und demnach für alle Serien

$$n_m = n_0 - 109721.6\,(m+\mu-\mu')^{-2},$$

wo man nur für $\mu-\mu'$ wieder μ zu schreiben braucht, um die Rydbergsche Gleichung zu haben.

440. Es lässt sich aber leicht zeigen, dass die Hauptannahme von Rydberg nicht richtig ist. Hat man eine Tabelle der Schwingungsdifferenzen in der oben erwähnten Weise aufgestellt und stellt sie graphisch dar, indem man die m als Ordinaten, die Schwingungsdifferenzen als Abscissen aufträgt, die Endpunkte der Abscissen durch Curven verbindet, so sollen diese Curven sich nicht schneiden, sondern durch Parallelverschiebung mit einander zur Deckung gebracht werden können. Rydberg hat eine solche Tabelle aufgestellt[1]); er findet einige Widersprüche gegen seine Hypothese, meint aber,

1) Siehe p. 36 seiner Abhandlung.

sie beruhen auf ungenauer Bestimmung der Wellenlängen. Ich lasse daher eine andere Tabelle folgen, welche alle von Kayser und Runge beobachteten Serien enthält. In den Fällen, wo die Triplets oder Paare complicirt gebaut sind, sind die Differenzen der immer einfachen dritten oder zweiten Linien genommen; bei den Hauptserien von Na und K ist nur die zweite Serie der stärkeren Linien genommen.

m =	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Al 1 N.S.		6496	3305	1934	1178	750	503	349	243		
Mg 1 N.S.		6237	2774	1475	877	562					
In 1 N.S.		6158	2789	1502	886						
Tl 1 N.S.		5895	2662	1426	851						
Cd 1 N.S.		5868	2636	1409							
Zn 1 N.S.		5812	2633	1415	849						
Hg 1 N.S.		5750	2596	1404							
Li H.S.	16026	5545	2545	1379	826	534	363	259			
Ag 1 N.S.		5462	2503								
Cu 1 N.S.		5453	2505								
Li 1 N.S.		5344	2471	1343	810	538	354				
H		5333	2468	1341	809	525	359	258	190	146	90
Ca 1 N.S.		4997	2307	1255	741						
Na H. S.	13303	4772	2255	1243	760	495					
Sr 1 N.S.		4680	2184	1199	740						
Al 2 N.S.	12346	4455	2127	1179							
Tl 2 N.S.	12272	4422	2130	1159							
In 2 N.S.	11932	4337	2082	1163	719						
Zn 2 N.S.	11763	4315	2077	1163	714						
K H.S.	11681	4289	2067	1154	714	469	327	235			
Hg 2 N.S.	11614	4257	2053	1146							
Rb 1 H.S.	11142	4121	2000								
Cd 2 N.S.	11083	4118	2001	1125							
Rb 2 N.S.	10996	4078	1984								
Mg 2 N.S.	10678	4019	1963	1107	686						
Cs 1 H.S.	10597	3944	1932								
Cs 2 H.S.	10225	3843	1892								
Cs 1 N.S.		3474	1760	1016	639	420	309				
Ca 2 N.S.	8937	3507	1758	1008	639						
Li 2 N.S.	7808	3288	1688	965							
Na 2 N.S.		3173	1639	954	609						
Rb 1 N.S.		2979	1593	941	603						
K 2 N.S.			1511	902	578	393	265	214			
K 1 N.S.		2824	1491	883	565	387	257				
Rb 2 N.S.		2732	1451								
Na 1 N.S.	5378	2486	1351	810							

Die Tabelle zeigt sehr deutlich, dass im Allgemeinen die Rydbergsche Hypothese ziemlich gut passt, dass in jeder Reihe und Spalte die Zahlen abnehmen; aber es finden sich Ausnahmen: die erheblichste wird durch die erste Nebenserie des Al gebildet, welche die oberste Reihe bildet. Die Zahlen sollten immer kleiner sein, als die unterste Zahl der vorhergehenden Spalte, und das trifft nirgends zu. Auch wenn man annehmen wollte, die Ordnungszahlen der Glieder seien falsch bestimmt, die erste angegebene Differenz entspreche dem Abstand zwischen dem 3. u. 4. Gliede, und demnach die ganze Reihe unten hinbringt, etwa hinter Na 2. N. S., wird keine Uebereinstimmung erzielt.

Ein zweites Beispiel dafür, dass die Curven nicht parallel sind, bieten Ca 1. Nebenserie, Na Hauptserie, Sr 1. Nebenserie, deren Schwingungsdifferenzen für 4—5 sind: 4997, 4772, 4680, für 7—8 aber 741, 760, 740; die erste und

dritte Curve convergiren somit, die zweite schneidet die erste. Dabei sind diese Zahlen alle auf eine Einheit sicher.

Bei genauerer Durchsicht wird man noch mehrere Stellen finden, wo die Curven zweifellos nicht parallel sind, sondern genügend verlängert sich schneiden würden. Aber schon ein einziger solcher Fall genügt, um zu zeigen, dass die Hypothese Rydbergs, aus welcher er seine Formel ableitet, nicht allgemein gültig ist. Daraus folgt, dass man N_0 nicht als constant für alle Serien betrachten darf; die nahezu vorhandene Parallelität der Curven aus den Schwingungsdifferenzen bedingt nur, dass diese Constante sich wenig von Serie zu Serie ändert. In unsern Formeln kommt das darin zum Ausdruck, dass für alle beobachteten Serien B nur zwischen den Grenzen 109625 und 139308 variirt, wenn man von der ersten Nebenserie des Al absieht, für welche es 156662 ist. Daher passt auch diese Serie so schlecht in die obige Tabelle; Rydbergs Formel muss also hier ganz falsche Werthe geben, und in der That sind die Differenzen zwischen Rechnung und Beobachtung: + 19, − 34, + 14, 0, − 18, − 19 A. E!

Aber die Tabelle ist aus anderen Gründen wichtig; ich habe sie weniger darum hierher gesetzt, um die Unhaltbarkeit von Rydbergs Hypothese zu zeigen, als weil sie beim Aufsuchen von Serien recht gute Dienste leisten kann. Wenn man zwei oder drei Linien gefunden hat, von welchen man nach ihrem Aussehen meint, sie könnten einen Theil einer Serie bilden, so giebt ihre Schwingungsdifferenz und die Tabelle sofort angenähert den Ort für weitere Glieder der Serie.

441. Rydberg[1]) hat noch einen wichtigen Zusammenhang zwischen der Hauptserie und der zweiten Nebenserie der Elemente aufgefunden. Schreibt man die Formeln:

für die Hauptserie (1) $n = A - N_0 (m + \mu)^{-2}$

für die zweite Nebenserie (2) $n = A_1' - N_0 (m + \sigma)^{-2}$,

so zeigt sich, dass für alle Hauptserien m = 1 ist für das erste Glied, für die Nebenserie aber m = 2. Nun findet Rydberg, dass

$$(3)\ A = N_0 (1 + \sigma)^{-2} \quad \text{und} \quad (4)\ A_1 = N^0 (1 + \mu)^{-2}.$$

so dass man die Gleichungen für die Serien auch schreiben kann:

für die Hauptserie
$$(5)\ \frac{n}{N_0} = (1 + \sigma)^{-2} - (m + \mu)^{-2}$$

für die zweite Nebenserie
$$(6)\ \frac{n}{N_0} = (1 + \mu)^{-2} - (m + \sigma)^{-2}$$

Die Gleichung (4) lässt sich in etwas anderer Weise aussprechen:

Schreibt man sie: $A - A_1 = A - N_0 (1 + \mu)^{-2}$,

so hat man links die Differenz der Schwingungszahlen der Enden der Haupt- und Nebenserien, rechts die Schwingungszahl der ersten Linie der Hauptserie,

1) J. R. Rydberg, Recherches sur la constitution des spectres d'émission des éléments chimiques. Kgl. Sv. Vetensk. Ak. Handl. **23**. Nr. 11 (1890), p. 59 u. ff. Siehe auch Wied. Ann. **58**. p. 674 (1896).

also in Worten: die Schwingungszahl der ersten Linie der Hauptserie ist gleich der Schwingungsdifferenz der letzten Linie der Hauptserie und der letzten Linie der Nebenserien (die ja beide an derselben Stelle auslaufen). In dieser Form ist das Gesetz von Schuster[1]) selbständig, freilich später, gefunden worden. Diese Gleichung lässt sich als ziemlich richtig bestätigen; in der folgenden Tabelle sind die entsprechenden Zahlen für die Alcalien zusammengestellt:

	A	A_1	$A-A_1$	Schwingungszahl d. 1. Linie der Hauptserie
Li	43584	28627	14957	14907
Na	41542	24521	17021	{ 16977 16960
K	35086	22006	13080	{ 13045 12988
Rb	33762	20919	12843	{ 12811 12578
Cs	31509	19743	11766	{ 11726 11173

In dieser Tabelle sind bei den vier letzten Elementen je zwei Werthe für die Schwingungszahl der ersten Linie der Hauptserie angegeben, da ja jedes Glied der Serie aus einem Paar besteht; man sieht, dass die berechnete Zahl mit der grösseren Schwingungszahl, also der kleineren Wellenlänge übereinstimmt; dabei ist für A_1 der Werth für die ersten Linien der Nebenserien genommen. Würden wir umgekehrt für A_1 die zweiten Linien der Paare einsetzen, deren Schwingungszahlen grösser sind, so würden wir kleinere Differenzen, also grössere Wellenlänge für die erste Linie der Hauptserie erhalten, — die erste Linie des Paares. Man sieht daraus, dass die ersten Linien der Paare der Hauptserie den zweiten Linien der Paare der Nebenserie entsprechen und umgekehrt. Das findet eine sehr interessante Bestätigung in den Intensitätsverhältnissen dieser Paare: wir haben besprochen, dass in den Nebenserien immer die erste Linie die stärkste ist, in den Hauptserien dagegen die zweite.

Sollte bei den Elementen mit Tripletserien auch eine Hauptserie existiren, und diese Beziehung Gültigkeit behalten, so müssen wir somit erwarten, in den Triplets der Hauptserie die erste Linie am schwächsten, die dritte am stärksten zu finden. Eine gewisse Bestätigung dafür haben Runge und Paschen gefunden. (Siehe § 444.)

Die Gleichung (3) von Rydberg scheint nur eine rohe Annäherung an die Wahrheit zu enthalten. Für Li z. B. berechnet Rydberg: $A = 43488$, $N_0 (1 + \sigma)^{-2} = 43124$. Aehnlich schlecht ist die Uebereinstimmung in anderen Fällen; aber die Gleichung hat doch eine Bedeutung, indem sie die erste Constante der Hauptserie angenähert aus der Nebenserie zu finden, also die Formel der Hauptserie aus nur einem bekannten Gliede zu berechnen gestattet.

1) A. Schuster, Nat. 55. p, 180 (1896); On a new law connecting the periods of molecular vibrations. Nat. 55. p, 200—201 (1896); Nat. 55. p. 223 (1897).

Man kann sogar die Hauptserie aus der zweiten Nebenserie allein berechnen: Gleichung (2) giebt A_1, N_0 und σ, dann Gleichung (4) μ, wodurch (5) oder (1) gefunden ist. In dieser Art hat Rydberg die Hauptserie des Wasserstoffs berechnet, wie wir später sehen werden. (Vergl. § 451).

442. Wir hatten gefunden, dass bei einer ganzen Anzahl von Elementen in der ersten Nebenserie die Triplets oder Paare nicht einfach sind, sondern jede Linie durch mehrere Componenten ersetzt ist, die bei sich folgenden Triplets immer enger an einander rücken. Man kann die analogen, z. B. die zweiten oder dritten Componenten der ersten Linien der Triplets mit der ersten oder zweiten Componente der zweiten Linien zu einer Serie zusammenfassen, welche Rydberg als secundäre unscharfe Serien bezeichnet. Er findet, dass diese secundären Serien an derselben Stelle auslaufen, wie die Nebenserien, — wenigstens für Tl. Danach stellt er folgendes System von Gleichungen für ein vollständiges Spectrum mit Tripletserien auf, welches Hauptserie, zwei Nebenserien und eine secundäre Serie besitzt:

Hauptserie.

$$\frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1+\sigma)^2} - \frac{1}{(m+\mu_1)^2}$$
$$\frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1+\sigma)^2} - \frac{1}{(m+\mu_2)^2}$$
$$\frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1+\sigma)^2} - \frac{1}{(m+\mu_3)^2}$$

1. Nebenserie.

$$\frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1+\mu_1)^2} - \frac{1}{(m+\delta)^2}$$
$$\frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1+\mu_2)^2} - \frac{1}{(m+\delta)^2}$$
$$\frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1+\mu_3)^2} - \frac{1}{(m+\delta)^2}$$

Secundäre Serie.

$$\frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1+\mu_1)^2} - \frac{1}{(m+\delta')^2}$$
$$\frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1+\mu_2)^2} - \frac{1}{(m+\delta')^2}$$
$$\frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1+\mu_3)^2} - \frac{1}{(m+\delta')^2}$$

2. Nebenserie.

$$\frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1+\mu_1)^2} - \frac{1}{(m+\sigma)^2}$$
$$\frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1+\mu_2)^2} - \frac{1}{(m+\sigma)^2}$$
$$\frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1+\mu_3)^2} - \frac{1}{(m+\sigma)^2}$$

Jede Gleichung stellt eine Serie einfacher Linien dar. Wir haben also 12 Serien, welche durch nur 6 Constanten ausgedrückt werden, wenn wir von N_0 absehen, welches ja aus der Balmerschen Formel als allgemeine Constante folgen soll. Aber man darf nicht vergessen, dass in diesen Gleichungen mehrere Hypothesen stecken, welche durch die Erfahrung nicht bestätigt sind, vor allem die Constanz von N_0 und die Geltung der im vorigen § mit (3) bezeichneten Gleichung.

Es sei hier noch die von Rydberg eingeführte Bezeichnungsweise der zu den Serien gehörenden Linien angeschlossen.

Er bezeichnet die Linien der Hauptserie mit P, die der ersten Nebenserie mit D, der zweiten mit S. Als Index zu diesem Buchstaben wird hinzugefügt 1 oder 2 bei Paaren, 1, 2 oder 3 bei Triplets. Endlich wird noch die Ordnungszahl des betreffenden Gliedes angegeben. So würde Na [P_1, 3] die Linie D_1 bezeichnen; da es die erste Linie des Paares $n = 3$ der Hauptserie ist, Na [D_2, 4] würde die Linie 5682 bedeuten u. s. w., wenn ich unsere Ordnungszahlen nehme, die immer mit 3 beginnen, während, wie schon oben (§ 411) bemerkt, nach der Rydbergschen Formel die Hauptserien mit 1, die Nebenserien mit 2 beginnen.

443. Nach den bisher besprochenen Resultaten sah es so aus, als könne ein Element höchstens drei Serien von Paaren oder Triplets besitzen; da die ein- und dreiwerthigen Elemente Paare, die zweiwerthigen Triplets zeigten, da ferner für Sauerstoff nach den Angaben von P. Smyth ebenfalls Triplets bekannt waren, so schien es wahrscheinlich, dass die Elemente mit gradzahligen Valenzen Triplets, die mit ungeraden Valenzen Paare besässen. Die erste Annahme wurde durch zwei Arbeiten von Runge und Paschen hinfällig, die zweite zweifelhaft.

Im Spectrum des aus Cleveït, Bröggerit oder verschiedenen anderen Mineralien entwickelbaren Gases, welches Ramsay 1895 entdeckte, konnten sie[1]) 6 Serien nachweisen; zwei derselben hatten den Character der Hauptserien, d. h. sie enthielten die stärksten Linien, und bei der einen derselben, die Paare zeigt, nimmt die Schwingungsdifferenz schnell ab mit der Ordnungszahl, so dass nur in den allerersten Gliedern erkannt werden kann, dass sie doppelt sind. Von den vier übrigen enthalten zwei Paare mit der gleichen Schwingungsdifferenz und sie laufen nahe an derselben Stelle aus; sie haben also den Character der Nebenserien; die beiden anderen enthalten einfache Linien, haben aber ebenfalls dieselbe erste Constante.

Es sieht also so aus, als ob wir zwei vollständige Spectra hätten, deren jedes Hauptserie und zwei Nebenserien besitzt, das eine aus Paaren, das andere aus einfachen Linien bestehend. Runge und Paschen waren also vollkommen

1) C. Runge und F. Paschen, Ueber das Spectrum des Helium. Berl. Ber. 1895, p. 639—643. — Ueber die Bestandteile des Cleveïtgases. Berl. Ber. 1895, p. 749—763. – Siehe auch Rep. Brit. Ass. 1895, p. 610. Nat. **52.** p. 520—522 (1895); Nat. **53.** p. 245—246 (1896). — Astrophys. J. **3.** p. 4—28 (1896). — J. R. Rydberg, Die neuen Grundstoffe des Cleveïtgases. Wiedem. Ann. **58.** p. 674—679 (1896), auch Astrophys. J. **4.** p. 91—96 (1896).

im Recht, nach den damaligen Kenntnissen über den Bau der Spectra zu schliessen, das Gas sei ein Gemisch zweier Gase, welche sie Helium und Parhelium (nach dem Vorschlag von Stoney) nannten. Seitdem aber haben sie gefunden, dass auch andere Elemente mehr als drei Serien besitzen, und da sich gleichzeitig fand, dass sich durch Diffusionsversuche Helium und Parhelium nicht trennen lassen, so müssen wir heute jenen Schluss für falsch und das Gas für einheitlich halten; es existirt nur **Helium.**

Ich lasse nun die Tabelle der von Runge und Paschen beobachteten Linien und ihre Auflösung in die 6 Serien folgen. Die drei ersten Serien sind die, welche dem He zugeschrieben wurden.

	Intens.	Hauptser.		1. Nebens.		2. Nebens.		Hauptser.		1. Nebens.		2. Nebens.	
		n	Abw.	n	Abw.	n	Abw.	n	Abw.	n	Abw.	n	Abw.
20400 [1]	10							2	—42				
11170 [1]	15	2	+270										
7281.81	3											3	+8.4
7066.00	1					3							
7065.48	5					3	+24						
6678.37	6									3	0.000*		
5876.209	1			3									
5875.870	10			3	0.00*								
5047.816	2											4	0.00*
5015.732	6							3	0.00*				
4922.096	4									4	0.000*		
4713.475	1					4							
4713.252	3					4	0.00*						
4471.858	1			4									
4471.646	6			4	0.00*								
4437.718	1											5	0.00*
4388.100	3									5	0.000*		
4169.131	1											6	0.00*
4143.919	2									6	—0.005		
4121.143	1					5							
4120.973	3					5	0.00*						
4026.512	1			5									
4026.342	5			5	0.00*								
4024.136	1											7	—0.06
4009.417	1									7	+0.003		
3964.875	4							4	0.00*				
3936.064	1											8	—0.17
3926.678	1									8	—0.015		
3888.785	10	3	0.000*										
3878.330	1											9	—0.21
3871.954	1									9	+0.026		
3867.766	1					6							
3867.613	2					6	0.00*						
3838.240	1											10	—0.29
3833.710	1									10	+0.025		
3819.899	1			6									
3819.751	4			6	+0.02								
3805.900	1									11	+0.026		
3787.64	1											12	—0.33
3785.031	1									12	+0.042		
3770.72	1											13	—0.63
3768.95	1									13	+0.054		
3756.24	1									14	+0.017		
3733.142	1					7							
3733.004	1					7	—0.19						

1) Diese Linien sind von F. Paschen mit dem Bolometer gemessen und haben naturgemäss geringe Genauigkeit.

	Intens.	Hauptser. n Abw.	1. Nebens. n Abw.	2. Nebens. n Abw.	Hauptser. n Abw.	1. Nebens. n Abw.	1. Nebens. n Abw.
3705.287	1		7				
3705.151	3		7 + 0.05				
3652.269	1			8			
3652.121	1			8 — 0.46			
3634.523	1		8				
3634.393	2		8 + 0.08				
3613.785	3				5 0.00*		
3599.610	1			9			
3599.472	1			9 — 0.70			
3587.570	1		9				
3587.426	2		9 + 0.10				
3563.125	1			10 — 0.95			
3554.725	1		10				
3554.594	1		10 + 0.14				
3536.963	1			11 — 1.16			
3530.646	1		11 + 0.13				
3517.48	1			12 — 1.33			
3512.65	1		12 + 0.12				
3502.47	1			13 — 1.57			
3498.78	1		13 + 0.12				
3490.77	1			14 — 1.72			
3487.87	1		14 + 0.14				
3481.6	1			15 — 1.69			
3479.10	1		15 + 0.14				
3471.93	1		16 + 0.11				
3466.04	1		17 + 0.12				
3461.4?	1		18 + 0.41				
3456.9?	1		19 + 0.08				
3447.734	2				6 — 0.02		
3354.667	1				7 — 0.08		
3296.900	1				8 — 0.08		
3258.336	1				9 — 0.17		
3231.327	1				10 — 0.19		
3211.626	1				11 — 0.21		
3196.81	1				12 — 0.20		
3187.830	8	4 0.000*					
3176.6?	1				14 + 0.04		
2945.220	6	5 0.000*					
2829.173	4	6 —0.017					
2763.900	2	7 +0.005					
2723.275	1	8 +0.007					
2696.230	1	9 +0.050					
2677.2	1	10 +0.023					
2663.3	1	11 —0.016					

Die Gleichungen sind berechnet nach der Formel

$$\frac{1}{\lambda} = A + B n^{-2} + C n^{-3},$$

da sich zeigte, dass mit n^{-3} die Beobachtungen sich genauer wiedergeben lassen, als mit n^{-4}. Die Formeln lauten:

1. Hauptserie $10^8 \lambda^{-1} = 38455.324 - 109891.9 n^{-2} - 14507 n^{-3}$

1. Nebenserie $10^8 \lambda^{-1} = 29224.35 - 109836.3 n^{-2} - 167 n^{-3}$

2. Nebenserie $10^8 \lambda^{-1} = 29197.97 - 106152.4 n^{-2} - 86560 n^{-3}$

$\nu = 10.07$

2. Hauptserie $10^8 \lambda^{-1} = 32029.86 - 109537 n^{-2} + 1963.6 n^{-3}$

1. Nebenserie $10^8 \lambda^{-1} = 27175.16 - 109758.6 n^{-2} - 272.6 n^{-3}$

2. Nebenserie $10^8 \lambda^{-1} = 27168.595 - 108825.6 n^{-2} - 35960 n^{-3}$

Die Constanten der Formeln sind jedesmal aus drei Gliedern der Serie berechnet, die in der Tabelle mit einem Stern versehen und schon dadurch erkenntlich sind, dass für sie die Abweichung der Rechnung 0.00 giebt. Die Linie n = 13 der Hauptserie von He und die Linie n = 11 der zweiten Nebenserie von Parhelium (welche Namen ich nur zur kürzeren Bezeichnung beibehalte) sind nicht beobachtet, wohl weil sie von daneben liegenden starken Linien verdeckt werden.

Die Formeln für die Hauptserien ergaben für n = 2, — abweichend von den bisher besprochenen Elementen, — den kleinsten positiven Werth, und die entsprechenden Linien hat Paschen mit dem Bolometer nachgewiesen. Die Nebenserien haben für n = 3 den kleinsten positiven Werth, ausser der ersten Nebenserie des He; aber die für n = 2 berechnete Linie ist nicht gefunden worden.

444. Das an verschiedenen Spectren reichste Element, der **Sauerstoff**, besitzt unter anderen ein Linienspectrum in Emission, welches von Schuster[1]) zuerst gefunden und Compoundspectrum genannt wurde. Es tritt bei relativ schwachen Entladungen im Geisslerrohr auf, während bei stärkeren Entladungen ein anderes Linienspectrum erscheint. Bei der Benennung wollte Schuster ausdrücken, dass das Molecel im Zustande dieser Emission wahrscheinlich noch ziemlich zusammengesetzt sei. Piazzi Smyth[2]) fügte noch einige Linien hinzu und zeigte, dass jede Linie ein sehr enges Triplet sei. Endlich beschäftigten sich Runge und Paschen[3]) mit diesem Spectrum, und sie konnten nachweisen, dass die überwiegende Mehrzahl der Linien sich in zwei Serien von Triplets und zwei Serien von (wahrscheinlich) Paaren unterbringen lasse.

Ich lasse die Tabelle der gesetzmässigen Linien nebst ihrer Vertheilung in die Serien folgen:

λ	Intensität	1. Triplet-Ser. n	Abweich.	2. Triplet-Ser. n	Abweich.	1. Paar-Serie n	Abweich.	2. Paar-Serie n	Abweich.
7775.97	6								
7774.30	8								
7772.26	10								
7254.32	2					4	+ 0.11		
7002.48	4							4	— 0.11
6456.287	9			4	+ 0.11				
6454.756	7			4	+ 0.12				
6453.900	6			4	+ 0.13				
6158.415	10	4	— 0.02						
6156.993	8	4	— 0.04						
6156.198	7	4	— 0.04						
6046.564	7					5	— 0.35		

1) A. Schuster, On the spectra of metalloids. Spectrum of Oxygen. Proc. Roy. Soc. **27**. p. 383—388 (1878). Phil. Trans. **107**, I. p. 37—54 (1879). Siehe auch Astrophys. J. **5**. p. 162—163 (1897).

2) C. Piazzi Smyth, Note on Sir David Brewster's line Y, in the infra-red of the solar spectrum. (Dec. 1883) Edinb. Trans. **32**, II. p. 233—238 (1887).

3) C. Runge und F. Paschen, Ueber die Serienspectra der Elemente Sauerstoff, Schwefel und Selen. Wied. Ann. **61**. p. 641—686 (1897), auch Astrophys. J. **8**. p. 70—101 (1898). Siehe auch Rep. Brit. Ass. 1896, p. 555.

λ	Intensität	1. Triplet-Ser. n	Abweich.	2. Triplet-Ser. n	Abweich.	1. Paar-Serie n	Abweich.	2. Paar-Serie n	Abweich.
6046.336	2					5			
5958.75	6d[1]							5	+0.16
5555.16	6d					6	+0.13		
5512.92	5d							6	+0.15
5437.041	8			5	−0.31				
5435.968	6			5	−0.29				
5435.371	5			5	−0.27				
5330.835	10	5	+0.08						
5329.774	7	5	+0.07						
5329.162	6	5	+0.04						
5299.17	5					7	+0.31		
5275.25	4							7	+0.23
5146.23	5					8	−0.23		
5130.70	3							8	−0.78
5047.88	2u					9	+0.14		
5037.34	2u							9	−0.21
5020.31	5			6	+0.02				
5019.52	4			6	+0.16				
5018.96	3			6	+0.13				
4979.73	1u					10	−0.12		
4973.05	1u							10	+0.57
4968.94	6	6	−0.04						
4968.04	5	6	−0.03						
4967.58	4	6	+0.02						
4803.18	4			7	+0.18				
4802.38	3			7	+0.23				
4801.98	2			7	+0.31				
4773.94	5	7	−0.05						
4773.07	4	7	−0.06						
4772.72	3	7	+0.05						
4673.88	3			8	+0.05				
4672.93	3d			8					
4655.54	4	8	+0.16						
4654.74	3	8	+0.15						
4654.41	2	8	−0.41						
4590.07	3			9	−0.19				
4589.16	2d			9					
4577.84	3	9	−0.17						
4576.97	2d	9							
4523.70		10	+0.47						
4522.95	d	10							
4368.466	10								
3947.759	4								
3947.661	7								
3947.480	10								
3692.586	7								

Es zeigte sich, dass hier, wie bei He, eine Formel mit n^{-3} die Beobachtungen besser wiedergiebt, als eine solche mit n^{-4}.

Die aus allen beobachteten Gliedern berechneten Gleichungen sind:

1\. Nebenserie von Triplets: $10^8\,\lambda^{-1} = 23207.93 - 110387.7\,n^{-2} - 4814\,n^{-3}$

$$\nu_1 = 3.07,\ \nu_2 = 2.08$$

2\. Nebenserie von Triplets: $10^8\,\lambda^{-1} = 23193.85 - 107567.1\,n^{-2} - 63108\,n^{-3}$

$$\nu_1 = 3.07,\ \nu_2 = 2.08$$

1\. Nebenserie von Paaren: $10^8\,\lambda^{-1} = 21203.19 - 108793\,n^{-2} - 39825\,n^{-3}$

2\. Nebenserie von Paaren: $10^8\,\lambda^{-1} = 21210.98 - 110329.5\,n^{-2} - 2485\,n^{-3}$

Von den Serien der Paare sind die vier hellsten Glieder als doppelt erkannt,

1) d bedeutet in dieser Tabelle: doppelt.

aber nur eines doppelt gemessen, so dass die Angabe der sehr kleinen Schwingungsdifferenz keinen Werth hat.

Von den beiden Tripletserien ist die erste stärker, die zweite schwächer, sie laufen fast an derselben Stelle aus, haben folglich den Character von Nebenserien; das gleiche gilt von den Serien der Paare.

Alle Formeln geben für $n = 3$ noch positive Werthe, also Linien im Ultraroth, welche bis jetzt nicht beobachtet sind.

Der Umstand, dass bei diesen Serien das Glied mit n^{-3} besser passt, legt die Vermuthung nahe, dass die Formel von Rydberg für diese Serien gut geeignet sein wird (vergl. § 416), natürlich unter der Voraussetzung, dass man für sein N_0 nicht den constanten Werth der Balmerschen Gleichung nimmt, sondern es für jede Serie bestimmt. Runge und Paschen berechnen für die Tripletserien: $10^8 \lambda^{-1} = 23207.96 - 110396 (n - 0.02148)^{-2}$

$$10^8 \lambda^{-1} = 23200.63 - 109011.3 (n - 0.24127)^{-2}$$

In der That passen diese Gleichungen ebenso gut, für die zweite Nebenserie sogar etwas besser, und sie lassen die Serien noch etwas genauer an derselben Stelle auslaufen. Besonders interessant ist aber diese Rechnung, weil sie theoretisch eine Hauptserie aus der zweiten Nebenserie berechnen lässt. (Vergl. § 441.) Dabei sollen nach der Theorie die längsten Linien der Triplets die schwächsten sein, die kürzesten die stärksten, da ja die Glieder der Hauptserie umgekehrt liegen. Zwei solche Triplets sind beobachtet und in der Tabelle angeführt, bei 7775 und bei 3947. Die Rechnung ergiebt für die Schwingungszahlen der Glieder $n = 1$ und $n = 2$ (wobei die Schwingungszahlen auf das Vacuum reducirt sind):

	Berechnet	Beobachtet	Intensität	Differenz
n = 1	12856.65	12036.61	6	820.01
	12859.41	12038.69	8	820.72
	12862.79	12042.39	10	820.40
n = 2	25323.79	24376.87	4	946.92
	25324.43	24377.54	7	946.89
	25325.59	24378.72	10	946.87

Es sind also zwei Triplets mit genau der verlangten gegenseitigen Lage der Linien vorhanden, mit den entsprechenden Intensitätsverhältnissen, nur liegen sie weiter nach kürzeren Wellenlängen, als die Rechnung ergiebt. Das kann man durch die Ungenauigkeit der einen Annahme von Rydberg erklären, die zur Rechnung nöthig ist. Es ist daher möglich, dass diese beiden Triplets wirklich die ersten Glieder einer Hauptserie darstellen; sicher ist es nicht, weil die folgenden Glieder, die bei 3334 und 3117 liegen würden, nicht gefunden sind, und die Annahme, diese Triplets seien schon zu schwach, wegen der noch grossen Stärke von 3947 etwas gewagt erscheint.

In ganz derselben Weise berechnen Runge und Paschen auch aus den Serien von Paaren eine Hauptserie; es findet sich für

	Berechnet	Beobachtet	Differenz
n = 2	22148.96	22885.23	736.27
n = 3	26375.15	27073.96	698.81

Man kann also, wenn man will, auch hier annehmen, dass die Linien 4368 und 3692 eine zweite Hauptserie repräsentiren. Aber diese Serie ist aus der stärkeren Serie von Paaren berechnet, also aus der ersten Nebenserie, nicht aus der zweiten, wie Rydberg's Hypothese es fordert. Somit erscheint diese Hauptserie noch zweifelhafter, als die erste.

445. Analoge Spectra, wie das besprochene des Sauerstoffs, scheinen **Schwefel** und **Selen** zu besitzen; indessen haben Runge und Paschen nur die beiden Tripletserien gefunden und ein Triplet, welches vielleicht wieder ein Glied der Hauptserie ist.

Nach der Analogie mit Sauerstoff sollte man erwarten, auch zwei Serien von Paaren und wenigstens ein Glied der zugehörigen hypothetischen Hauptserie zu finden. Während diese Serien nicht gefunden wurden, liegt an der für die Hauptserie zu erwartenden Stelle eine starke Gruppe, aber nicht ein Paar, sondern ein sehr viel engeres Triplet, als die der beiden Tripletserien. Das wirft nun ein interessantes Licht auf das Sauerstoffspectrum. Da von O zu S die Schwingungsdifferenzen wachsen, so liegt die Hypothese sehr nahe, dass auch beim Sauerstoff die scheinbaren Paare Triplets sind. Auch von diesen Paaren ist ja nur ein einziges wirklich doppelt gemessen, also schon die beiden weiter entfernten Componenten liegen so nahe (0.23 A. E.), dass sie im Allgemeinen nicht zu trennen sind, und der Abstand zwischen der zweiten und dritten Componente wird nur etwa 0.15 A. E. betragen, also bei der Schwäche und Unschärfe wird dies Triplet nicht zu sehen sein.

Wenn man diese Hypothese als glaubhaft anerkennt, so würden die Elemente O, S, Se sich der früher ausgesprochenen Regel fügen, dass die Elemente mit gradzahliger Werthigkeit Triplets besitzen.

Man kann die Speculation noch erweitern: es wird noch zu besprechen sein, dass bei verwandten Elementen die Schwingungsdifferenzen der Paare und Triplets ungefähr proportional den Quadraten der Atomgewichte sind. Wenn wir beim Sauerstoff Triplets mit verschiedenen Schwingungsdifferenzen finden, können wir das so deuten, dass wir sagen, es seien verschiedene Atome vorhanden. Die Schwingungsdifferenzen der beiden ersten Componenten betragen 3.07 und ungefähr 0.64, stehen also etwa im Verhältniss $1 : \frac{1}{4}$, d. h. die engen Triplets oder scheinbaren Paaren sind von Atomen erzeugt, die nur die halbe Masse besitzen. Wir können in den engeren Serien also einen Beweis für Dissociation sehen und die Art der Dissociation berechnen.

Genauer berechnet ist das Verhältniss der Schwingungsdifferenzen 4.8 : 1. Ich möchte hier daran erinnern, dass auch im Spectrum des Ca ausser den eigentlichen Tripletserien eine Anzahl viel engerer Triplets gefunden sind.

Die Schwingungsdifferenz der beiden ersten Componenten ist 21.5 gegen 105.78 der eigentlichen Serien; das Verhältniss ist 4.9 : 1. Es liegen also offenbar die gleichen Erscheinungen zu Grunde, und wir werden mit demselben Recht oder Unrecht, wie bei O, auch bei Ca eine Dissociation in Atome von der halben Masse annehmen können. Auch bei Sr fand sich Aehnliches; das Verhältniss ist hier 4 : 1.

Indessen sind das vorläufig alles nur Speculationen, die mir aber doch so viel Interesse und auch Berechtigung zu haben scheinen, dass ich sie nicht unterdrücken wollte.

446. Wenn wir nun zum Serienspectrum von S zurückkehren, so will ich mich damit begnügen, nur die Gleichungen anzugeben:

Erste Nebenserie: $10^8 \lambda^{-1} = 20086.89 - 109598 n^{-2} - 113556 n^{-3}$

$$\nu_1 = 18.15, \quad \nu_2 = 11.13$$

Zweite Nebenserie: $10^8 \lambda^{-1} = 20078.37 - 108744.5 n^{-2} - 18268 n^{-3}$

$$\nu_1 = 18.15, \quad \nu_2 = 11.13$$

Auch beim Se haben Runge und Paschen das Serienspectrum erhalten. Die erste Nebenserie hat, wie bei vielen anderen Elementen, complicirtere Triplets, deren Structur nicht vollständig gefunden ist, da die Linien zu schwach sind. Die Formeln lauten:

Erste Nebenserie: $10^8 \lambda^{-1} = 19266.54 - 108900 n^{-2} - 94293 n^{-3}$

Zweite Nebenserie: $10^8 \lambda^{-1} = 19286.72 - 111959.6 n^{-2} - 1227 n^{-3}$

$$\nu_1 = 103.7, \quad \nu_2 = 44.07$$

Auch hier findet sich ein Triplet, welches ein Glied der ersten Hauptserie darstellen kann, und eines, welches einer zweiten Hauptserie mit kleineren Schwingungsdifferenzen zugeschrieben werden kann.

447. Ich habe damit alle Fälle, in denen Serien beobachtet und berechnet worden sind, mit aller Ausführlichkeit behandelt. Es wäre nur noch zu erwähnen, dass Liveing und Dewar[1]) im Flammenspectrum von Nickelcarbonyl Liniengruppen gefunden haben, von welchen sie sagen: „They are probably channellings following Rydberg's law, and somewhat confused by overlapping.“ Nach der Zeichnung scheint es sich indessen um Banden zu handeln.

Ferner sind einige Versuche anzuführen, andere Formeln für die Serien zu benutzen.

Stoney[2]) bemerkt: Die Balmersche Formel: $n = h\left(1 - \frac{4}{m^2}\right)$ werde, wenn man $n = x$ und $\frac{1}{m} = y$ setze: $y^2 = \frac{1}{4h}(h - x)$, d. h. die Gleichung einer Parabel. Da andere Serien sehr ähnlich sind, so will er versuchen, ob

1) G. D. Liveing and J. Dewar. Note on the spectra of the flames of some metallic compounds. Proc. Roy. Soc. **52**. p. 117—123 (1892).

2) G. J. Stoney, Analysis of the spectrum of sodium, including an inquiry into the true place of the lines, that have been regarded as satellites. Dublin. Proc. **7**, auch Phil. Mag. (5) **33**. p. 503—516 (1892).

nicht Gleichungen der Kegelschnitte überhaupt die Serien darstellen. Der Versuch wird an Na durchgeführt. Es zeigt sich, dass die Hauptserie sich angenähert (Fehler von 2 A. E.) durch eine Hyperbel, die erste Nebenserie wesentlich besser durch eine Parabel, die zweite Nebenserie wieder durch Hyperbel oder auch Ellipse darstellen lässt. Das Interessanteste der Abhandlung, welche im Zusammenhang mit einer erst nachher zu besprechenden Theorie steht, ist, dass Stoney bemerkt, auch negative Schwingungszahlen hätten einen Sinn, sie bedeuteten nur, dass das emittirende Theilchen in umgekehrter Richtung umläuft. Wenn diese (elliptische) Bewegung eine feste Lage behält, so wird eine Linie im Spectrum erzeugt an derselben Stelle für $+ n$ und $- n$; wenn die elliptische Bewegung eine apsidale Verschiebung erfährt, so treten zwei Linien auf, die für $+ n$ und $- n$ ihren Platz wechseln. Die weniger brechbare Seite wird dabei zur brechbareren; wenn daher die Linien unscharf nach Roth waren, werden sie für negative Schwingungszahlen unscharf nach Violett.

Die zweite Nebenserie ergiebt nun das erste bekannte Glied für $m = 2$ für $m = 1$ findet man negative Schwingungszahl, und zwar stimmt sie einigermaassen mit dem einzigen Paare des Na, welches unscharf noch Violett ist.

Stoney fügt noch die Bemerkung hinzu: wenn nicht nur bei jeder Linie für sich rechts oder links vertauscht ist, sondern auch beide Linien des Paares vertauscht sind, d. h. wenn die Linie mit grösserer Wellenlänge die schwächere ist (während bei den andern Paaren dies die stärkere ist), so würde das bedeuten, dass die apsidale Verschiebung ihre Richtung nicht geändert hat, sondern unabhängig von der Richtung der elliptischen Bewegung ist. Das ist nun nicht der Fall, wie ein Blick auf Fig. 1 der Tafel I zeigt, also muss bei Entstehung dieses Paares auch die apsidale Bewegung ihre Richtung geändert haben.

Ich habe schon (§ 429) bemerkt, dass diese Theorie, so verführerisch sie auch ist, doch keine Berechtigung hat, da in anderen Fällen, wo Triplets beobachtet sind, welche unscharf noch Violett sind, ihre Schwingungszahl sich nicht auf gleiche Weise ergiebt.

448. Eine recht werthlose Abhandlung hat Balmer[1]) geliefert. Er sagt, der wahre Ausdruck für die Serien müsse eine geschlossene Formel sein, und er beschreibt ausführlich, wie er nach einer solchen gesucht habe; er gelangt zu dem Ausdruck

$$\lambda_n = a \frac{(n+c)^2}{(n+c)^2 - b} \text{ oder } \frac{1}{\lambda_n} = A - \frac{B}{(n+c)^2},$$

also zu der ihm bis dahin unbekannt gebliebenen Formel von Rydberg, nur dass er nicht, wie Rydberg, B für alle Elemente als identisch annimmt. Er prüft diesen Ausdruck an den Messungen von Runge und Paschen für

1) J. J. Balmer, Eine neue Formel für Spectralwellen. Verh. Naturf. Ges. Basel **11.** p. 448—462 (1897), auch Wiedem. Ann. **60.** p. 380—391 (1897) und Astrophys. J. **5.** p. 199—209 (1897).

He und findet gute Uebereinstimmung. Er schliesst nun ohne Weiteres, die Formel müsse für alle Elemente gut passen; da Kayser und Runge indessen an einigen Beispielen gezeigt hatten, dass die Rydbergsche Gleichung die Beobachtungen schlecht darstelle, spricht er die kühne Vermuthung aus, wir hätten bei der Prüfung die Constante B aus unserer Gleichung berechnet und sie in die Rydbergsche Formel eingesetzt, um dann deren andere Constanten zu berechnen; das sei aber falsch. Ich brauche wohl nicht zu sagen, dass wir eine so sinnlose Rechnung nicht angestellt haben.

Ich habe schon mehrfach bemerkt, dass je nach der Serie besser der Ausdruck $A + Bn^{-2} + Cn^{-4}$ oder $A + Bn^{-2} + Cn^{-3}$ passt. Da Rydbergs Formel entwickelt das Glied mit n^{-3} enthält, wird sie also überall gut passen, wo unsere Formel in der zweiten Gestalt sich als besser erweist. Für He haben Runge und Paschen das gefunden, ebenso für O, S, Se; in allen diesen Fällen ist also Rydbergs Formel ebenso gut wie unsere, in den andern, — und es sind das die meisten, — aber nicht.

449. Nicht günstiger kann ich über drei Abhandlungen von Rummel[1]) urtheilen. Er giebt ebenfalls eine neue Formel:

$$\lambda_n = x + \frac{y}{n^2 - z},$$

wo λ die Wellenlänge, n eine ganze Zahl beginnend mit 2 bedeutet, x, y, z Constanten, die er aus drei Wellenlängen berechnet. Er nennt x die Wurzel, „because it is identical in value to Balmer's constant"; y die Amplitude, „because its square root gives the final number of the series; and z the eccentricity, as it determines the shape of the curve."

Rummel berechnet nun die Serien der Alcalien; die Uebereinstimmung ist meist leidlich, die Abweichungen betragen einige A. E. Gar nicht passt die Hauptserie des K; für die Paare 3447, 3446 und 3218, 3217 wird berechnet: 3440, 3439 und 3211, 3210, und da hilft sich der Autor, indem er sagt; „perhaps an error has been committed."! Linien, die nicht in die Serie passen, werden kurz als Verunreinigungen erklärt, z. B. sei das Na-Paar, das unscharf nach Violett ist, vielleicht Ti!

In der zweiten Abhandlung[2]) wird auch n als Variable betrachtet, es wird modulus genannt, und aus 4 beobachteten Wellenlängen mit bestimmt, um zu sehen, ob es eine ganze Zahl sei. Er nennt die Hauptserie a, a_1, a_2, die erste Nebenserie b, b_1, b_2, die zweite c, c_1, c_2. Indem er wieder die Alcalien und dazu noch He behandelt, findet er folgende Resultate:

1. Jedes Element hat zwei Wurzeln für seine 4 Nebenserien, und 2 oder vielleicht 1 Wurzel für die beiden Hauptserien.

2. Der Modulus der ersten Nebenserie, b, b_1, b_2 ist eine ganze Zahl, der

---

1) L. Rummel, On the spectra of the alkalies. Proc. Roy. Soc. Victoria (2) **9**. p. 260—263 (1896).

2) L. Rummel, The spectra of the alkalies and their atomic weights. Proc. Roy. Soc. Victoria (2) **10**, I. p. 75—78 (1897).

der zweiten c, c_1, c_2 ein Bruch. Daher wird nun die erste Nebenserie die normale, die zweite die anormale genannt.

3. Die Atomgewichte verhalten sich direct proportional wie die Quadratwurzeln aus den Differenzen der Wurzeln (x) der Nebenserien. Das zeigt folgende Tabelle:

	He	Na	K	Rb	Cs
Differenzen:	0.10	4.0	11.53	54.86	134.7
$\sqrt{\text{Differenz}}$	0.316	2.0	3.395	7.406	11.61
Atomgewicht	4?	23	39	85.2	133
$\frac{\text{Atomgewicht}}{\sqrt{\text{Differenz}}}$	12.65?	11.5	11.49	11.5	11.46

4. Der Modulus wächst mit dem Atomgewicht; er ist:

für He 0.94, für Li 0.96, Na 1.2, K 1.44, Rb 1.61, Cs wahrscheinlich 1.75. Der Autor schliesst seine Abhandlungen mit den Worten: „If I may allow myself any conjectures regarding the nature of the curves and the origin of the spectrum lines, I consider the curves to belong to the conical order — hyperbolas in preference — while the lines are caused by the interference of two light-waves the distance of one line from the next following being consistently $2n + 1$.“

Ich habe die zweite Arbeit, welche Beziehungen verschiedener Spectren behandelt, hier mit besprochen, um nicht nachher darauf zurückkommen zu müssen. Auch diese Arbeit enthält gar nichts Neues. Der Gesammtinhalt der beiden Publicationen ist also, dass der Autor nach einer etwas veränderten, und dadurch wohl verschlechterten, Rydbergschen Gleichung einige Elemente, deren Gesetzmässigkeiten längst bekannt waren, von neuem berechnet.

In einer dritten Abhandlung bearbeitet Rummel[1]) die Messungen über O, S, Se von Runge und Paschen, deren Publication er aber nur mangelhaft verstanden zu haben scheint. Da bei O zwei Reihen von Serien gefunden, wie bei He, und He aus zwei Gasen zusammengesetzt sei, sei auch O zusammengesetzt[2]); er nennt die Bestandtheile Alpha-Oxygen und Beta-Oxygen. Er sagt dann, diese Sauerstofflinien seien unter den terrestrischen Linien gefunden (was bekanntlich nicht der Fall ist); sie seien auch in der Chromosphäre, aber sehr schwach, weil die Emission durch die Absorption in der Erdatmosphäre aufgehoben werde; (hier meint also der Autor, der O emittire heiss dasselbe Licht, welches er kalt absorbirt). Dann berechnet er die Serien nach seiner Formel, die in einem Fall gar nicht passt. Aus den Differenzen der x bestimmt er dann die Atomgewichte, wie in der zweiten Abhandlung, findet für α-Oxygen 12.37, für β-Oxygen 4.40, für Se 74.91. Da letztere Zahl um 4 Einheiten falsch ist, wird geschlossen: „Possibly Betaoxygen may enter into its constitution and thus complete its full atomic weight.“

1) L. Rummel, The spectra of oxygen, sulphur and selenium and their atomic weights. Proc. Roy. Soc. Victoria (2) 12. p. 14—19 (1899).

2) Runge und Paschen betonen ausdrücklich, dass dieser Schluss falsch ist.

450. Ramage[1]) hat versucht die Rydbergsche Gleichung zu verbessern, mit welchem Erfolg, ist aus der kurzen Notiz nicht zu ersehen. Er setzt

$$n = n_0 - a\,W^2 - \frac{N_0}{(m+\mu)^2},$$

wo a eine neue Constante, W das Atomgewicht bedeutet. Es soll damit wahrscheinlich nur die Thatsache ausgesprochen werden, dass innerhalb jeder Gruppe verwandter Elemente die Schwingungsdifferenz nahe proportional dem Quadrat des Atomgewichtes ist.

Auch Thiele[2]) versucht noch Modificationen der Formeln: er geht aus von der im folgenden § erwähnten Formel von Pickering

$$\lambda = a\,\frac{m^2}{m^2-4} - b,$$

die er in verschiedene andere Gestalten bringt, nämlich

$$\lambda = \frac{\lambda_0 a + \lambda_\infty (n+c)^2}{a + (n+c)^2}$$

wo λ_0 den Werth λ für $n + c = 0$, λ_∞ den für $n + c = \infty$ bedeutet. Oder

$$\frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_\infty - \lambda} = \frac{(n+c)^2}{a} \quad \text{oder} \quad \frac{\lambda^{-1} - \lambda_0^{-1}}{\lambda_\infty^{-1} - \lambda^{-1}} = \frac{\lambda_\infty}{\lambda_0}\,\frac{(n+c)^2}{a}$$

Er braucht diese Formel, um die Serien des He zu berechnen und zu sehen, ob sie als zwei Zweige einer Curve zu betrachten sind (vergl. § 393), was sich aber nicht bestätigt.

451. Es ist endlich in Bezug auf die Serien noch eine sehr interessante Thatsache zu erwähnen. Beim Wasserstoff war nur die eine Linienserie beobachtet, welche durch die Balmersche Formel dargestellt wird. Es war wohl allgemein angenommen, dass dies die Hauptserie sei, da diese ja die stärksten Linien enthält. Ich habe es stets bezweifelt, da nach dem geringen Atomgewicht die Hauptserie bei weit kürzeren Wellenlängen zu erwarten ist. Nun entdeckte E. C. Pickering[3]) in dem Spectrum des Sternes ζ Puppis, in welchem die Wasserstoffserie stark und fast ausschliesslich vertreten ist. noch eine Serie von Linien, die offenbar gesetzmässig gegen die Wasserstofflinien gelagert sind.

Pickering gab an, die Linien liessen sich nicht durch die Balmersche Formel darstellen, wohl aber durch eine modificirte Formel:

$$\lambda = 4650\,\frac{m^2}{m^2-4} - 1032.$$

Prof. Pickering war so liebenswürdig, mir mit dem Circular eine Copie der Photographie zu übersenden, und daraus wurde mir[4]) sofort klar, dass eine zweite Wasserstoffserie gefunden sei, die an derselben Stelle im Spectrum ausläuft, wie die schon bekannte. Damit war nach meiner Ansicht

1) H. Ramage, Nat. **62**. p. 563 (1900).

2) T. N. Thiele, On the law of spectral series. Astrophys. J. **6**. p. 65—76 (1897).

3) E. C. Pickering, Harvard College Observatory Circular Nr. **12** (1896), Astrophys. J. **4**. p. 369—370 (1896).

4) H. Kayser, On the spectrum of ζ Puppis. Astrophys. J. **5**. p. 95—96 (1897).

der Beweis geliefert, dass es sich um zwei Nebenserien handle; die bisher bekannte stärkere ist die erste Nebenserie, die neu gefundene die zweite Nebenserie.

Die Zugehörigkeit der Serie zu Wasserstoff hatte fast gleichzeitig auch Pickering[1]) erkannt, nicht aber, dass es sich um zwei Nebenserien handle. Er vereinigt vielmehr beide Linienreihen zu einer Serie.

Setzt man in der ursprünglichen Balmer'schen Formel

$$\lambda = 3646.1 \frac{m^2}{m^2 - 4} \text{ (für } m = 3, 4, 5 \ldots)$$

$m = \frac{n}{2}$, so wird sie

$$\lambda = 3646.1 \frac{n^2}{n^2 - 16} \text{ (für } n = 6, 8, 10 \ldots).$$

Pickering findet, dass die neuen Linien durch dieselbe Gleichung gegeben werden für $n = 11, 13, 15, 17, 19, 21$.

Diese Möglichkeit zeigt aufs deutlichste, dass die beiden Serien an derselben Stelle auslaufen; sie zeigt, dass bei Wasserstoff die beiden Serien merkwürdig symmetrisch liegen. Aber die Darstellung durch eine Serie ist, wie ich[2]) ausführte, nicht richtig. Denn 1. wird dadurch der Nachweis, dass es sich um 2 Nebenserien handelt, vernichtet. 2. hätten wir eine Serie, deren sich folgende Glieder abwechselnd stärker und schwächer werden, was in keiner einzigen wirklichen Serie vorkommt. 3. würde die Constante B unserer Formel, N_0 der Rydberg'schen Formel, welche für alle Elemente nahezu identisch ist und nahe gleich der betreffenden Constante der Balmer'schen Formel, nun für Wasserstoff den vierfachen Werth erhalten. Endlich würde 4. unerklärlich sein, dass bisher nur ein Theil der Linien beobachtet ist, während es bei Annahme zweier verschiedener Serien durchaus plausibel erscheint, dass die schwächere zweite Nebenserie der Beobachtung entgangen ist, was auch bei mehreren anderen Elementen der Fall war. Nimmt man dagegen die neuen Linien als zweite Nebenserie, so fügt sich Wasserstoff nun aufs Beste in die bisher erkannten Gesetze auch in Bezug auf die Lage der Serien im Spectrum.

Dieser Ansicht stimmt Rydberg[3]) zu und kräftigt sie noch durch folgende Betrachtungen: Nach seiner Formel berechnet ergiebt sich für die beiden Serien bezogen auf das Vacuum:

1. Nebenserie: $n = 27418.75 - 109675.00\, n^{-2}$

2. Nebenserie: $n = 27418.79 - 109675.00\, (m + 0.500737)^{-2}$.

Setzt man in der zweiten Nebenserie für μ den Werth 0.5 statt des gefundenen, so ergiebt sich die Möglichkeit der Combination beider Serien nach Pickering; da $\mu = \frac{1}{2}$, fallen die Linien der einen Serie immer in die Mitte

1) E. C. Pickering, The spectrum of ζ Puppis. Harvard College Observatory Circular Nr. 16 (1897), auch Astrophys. J. 5. p. 92—94 (1897).

2) H. Kayser, On the spectrum of hydrogen. Astrophys. J. 5. p. 243 (1897).

3) J. R. Rydberg, The new series in the spectrum of hydrogen. Astrophys. J. 6. p. 233—238 (1897).

zweier Linien der andern. Rydberg giebt eine interessante Tabelle der Werthe von μ für verschiedene Elemente:

Element	1. Nebenser.	2. Nebenser.
H	1.000000	0.500737
He	0.997273	0.858110
	0.996084	0.701464
Li	0.998063	0.597337
Na	0.988436	0.649840
Zn	0.905336	0.269148
Cd	0.906478	0.327899
Ag	0.982165	0.447358
Cu	0.975792	0.399765

Man sieht, wie die Constante μ variirt, H ist ausgezeichnet durch die besonders einfachen Werthe 1.0 und 0.5.

Rydberg sagt weiter: Wenn wir annehmen, dass auch bei H die erste Nebenserie zusammengesetzte Linien hat, wie das bei vielen Elementen der Fall ist, die zweite aber einfache — und Michelson hat gefunden, die Linien H_α und H_γ seien doppelt — so würde schon dadurch die Vereinigung beider Serien unmöglich werden.

Ob dieser Schluss von Rydberg berechtigt ist, scheint mir zweifelhaft; für wahrscheinlicher würde ich es halten, dass beide Serien aus Paaren bestehen. Rydberg ist wahrscheinlich zu dem Schlusse gelangt durch die Angabe von Michelson, die Componente von grösserer Wellenlänge sei schwächer. Das würde dem Character von Paaren in Nebenserien in der That nicht entsprechen, sondern würde auf Satelliten hindeuten. Ich kann nicht entscheiden, ob die Angabe von Michelson unbestreitbar ist. Aber auch die Thatsache, dass bei H_α der Abstand der Componenten 0.14, bei H_δ 0.08 A. E. betragen soll, spricht sehr entschieden gegen Paare mit constanter Schwingungsdifferenz und für Satelliten.

Als weitere Stütze führt Rydberg an, dass, wenn man die neuen Linien als zweite Serie auffasst, sich aus ihr die Hauptserie berechnen lässt (vergl. § 441). Es finden sich für die Hauptserie, wenn man $\mu = 0.5$ setzt:

m	1	2	3	4	5
n	21325.69	36558.33	41889.75	44357.44	45697.91
λ	4687.88	2734.55	2386.50	2253.74	2187.60

Die Schwingungszahlen sind für das Vacuum berechnet, die Wellenlängen für 16° C. und 760 mm.

In den Sternen könnte nur die erste dieser Linien beobachtet werden, und Rydberg findet, dass sie wirklich als ganz besonders starke Linie in den Sternen mit hellen Linien gefunden ist[1]); die Wellenlänge wird zu 4688

1) A. C. Maury and E. C. Pickering, Spectra of bright stars. Ann. Harvard College Observatory 28, I. p. 48.

angegeben, und wie Hale[1]) bemerkt, ist dieselbe Linie auch in mehreren Nebeln gesehen.

Damit ist also sehr wahrscheinlich wirklich der Anfang der Hauptserie gefunden, welche im Uebrigen weit im Ultraviolett verläuft. Die Nothwendigkeit, zwei Serien anzunehmen, scheint mir erwiesen. Die Linien sind seitdem noch in mehreren anderen Sternen beobachtet worden. Pickering[2]) schlägt für sie die Namen H_{α}', H_{β}'... vor und giebt genauere Messungen. Sie sind in folgender Tabelle angeführt mit der Berechnung nach Pickerings Formel und nach der obigen von Rydberg, nebst den Differenzen:

	Beobachtet	n	berechnet Pickering		n	berechnet Rydberg	
H_{α}'	—	5	10128.1	—	2	10117.3	—
H_{β}'	5413.6	7	5413.9	— 0.3	3	5412.8	+ 0.8
H_{γ}'	4542.4	9	4543.6	— 1.2	4	4543.3	— 0.9
H_{δ}'	4200.7	11	4201.7	— 1.0	5	4201.5	— 0.8
H_{ε}'	4026.0	13	4027.4	— 1.4	6	4027.3	— 1.3
H_{ζ}'	3924.0	15	3925.2	— 1.2	7	3925.2	— 1.2
H_{η}'	3860.8	17	3859.8	+ 1.0	8	3859.8	+ 1.0
H_{ϑ}'	3815.7	19	3815.7	+ 0.5	9	3815.2	+ 0.5
H_{ι}'	3783.4	21	3783.4	0.0	10	3783.4	0.0

c) Andere Art der Gesetzmässigkeit.

452. Es kann wohl keinem Zweifel unterliegen, dass alle Spectren gesetzmässig gebaut sind, in dem Sinne, dass alle Linien, welche von einem Atome oder seiner Ladung erzeugt werden, durch eine Formel zusammenfassbar sind. Es ist mir auch wahrscheinlich, dass für alle Elemente Serien in dem bisher gebrauchten Sinne vorhanden sein werden, nur dass diese einem besonders einfach gebauten Atom, d. h. relativ hoher Temperatur angehören.

Wenn wir in den Spectren der übrigen, bisher nicht angeführten Elemente keine Serien finden, so kann das an verschiedenen Gründen liegen. Wir werden noch zu besprechen haben, dass die Serien immer mehr nach kleinen Wellenlängen rücken, wenn wir von einer Gruppe verwandter Elemente des Mendelejeffschen Systems zur folgenden gehen; es ist also recht gut möglich, dass für weitere Elemente die Serien im unzugänglichen Gebiet der Schumannschen Strahlen liegen. Es ist aber auch möglich, dass die Temperaturen für die weiteren Elemente noch nicht getroffen sind, wo sie grade die Serienspectren erzeugen.

Aber wo keine Serien vorhanden sind, werden andere Gesetze vorliegen, die Serien werden nur die einfachste Gesetzmässigkeit repräsentiren, welche am leichtesten in die Augen fälllt. Es handelt sich nur darum, weitere Gesetze aufzufinden. Wenn das auch bisher noch Niemandem gelungen ist, so

1) Astrophys. J. 6. p. 237, Anmerkung.
2) E. C. Pickering, The spectrum of ζ Puppis. Astrophys. J. 6. p. 230—232 (1901).

haben doch Kayser und Runge[1]) zuerst Fingerzeige in dieser Richtung erhalten. Als besonders characteristisch tritt in den Serienspectren die constante Schwingungsdifferenz bei den Paaren und Triplets hervor; es lag nahe, nach Linien mit constanter Differenz auch in den anderen Spectren zu suchen, und wir haben solche in den Spectren von Sn, Pb, As, Sb und Bi gefunden. Ich will die Resultate in den folgenden Tabellen zusammenstellen:

1. **Zinn.**

1	2	3	4	5
3801.16	3175.13	— 0.01	3009.24	0.00
3330.71	2840.05	+ 0.01	2706.59	+ 0.02
2850.72	2483.49	+ 0.01	2380.83	— 0.01
2813.66	2455.32	— 0.02	2354.93	+ 0.01
2785.14	2433.57	— 0.04	2334.93	— 0.04
2779.92	2429.59	— 0.01		
2594.49	2286.75	+ 0.04	2199.42	+ 0.04
2571.67	2269.00	+ 0.03		
2524.05	2231.85	+ 0.05	2148.59	+ 0.11
2495.80	2209.73	+ 0.05		
2408.27	2140.84	+ 0.26	2064.12	— 0.32
2358.05	2101.06	— 0.16		
2317.32	2068.67	+ 0.03		

Die Tabelle bedeutet folgendes: addirt man zu den Schwingungszahlen der unter 1 angeführten beobachteten Wellenlängen die Zahl 5187.03, und berechnet zu den so erhaltenen Schwingungszahlen die Wellenlängen, so erhält man die unter 2 angeführten Werthe. Sie ergeben gegen beobachtete Linien die Fehler, die unter 3 aufgeführt sind, und die sämmtlich die Fehlergrenze nicht überschreiten.

Addirt man ferner zu den Schwingungszahlen von 1 den Werth 6923.26 so erhält man die Wellenlängen unter 4, die mit den in 5 angezeigten Fehlern beobachtet sind. — Es sind damit nahezu die Hälfte der Linien, die wir im Bogenspectrum des Sn zwischen 6030 und 2050 gefunden haben, aufgenommen und zwar sind es bis auf 4 alles umgekehrt erscheinende, also lange Linien.

2. **Blei.**

1	2	3	4	5
4168.21	2873.40	0.00	2657.18	— 0.02
4019.77	2802.07	+ 0.02	—	—
3740.09	2663.25	+ 0.01	2476.47	+ 0.01
3671.65	2628.36	0.00	2446.27	+ 0.01
3572.88	2577.36	— 0.01	2402.03	+ 0.01
3262.47	2411.81	— 0.01	2257.61	— 0.08
3240.31	2399.69	0.00	2246.99	+ 0.01
3220.68	2388.91	— 0.02	2237.53	— 0.01
3119.09	2332.56	— 0.02	2188.02	— 0.03
2980.29	2254.05	— 0.03		

1) H. Kayser und C. Runge, Ueber die Spectren der Elemente. 7. Abschnitt. Die Spectren von Zinn, Blei, Arsen, Antimon, Wismuth. Abhandl. Berl. Akad. 1894.

Die Tabelle ist ebenso zu verstehen; die Zahlen von 2 und 4 erhält man, indem man zu den Schwingungszahlen von 1 hinzuaddirt 10810.81, resp. 13642.81. Die aufgenommenen Linien betragen etwas mehr als die Hälfte aller Bleilinien, 20 von ihnen sind umgekehrt, 8 nicht.

3. **Arsen.**

1	2	3	4	5
3119.69	3075.43	+ 0.01	2492.99	— 0.01
3032.96	2991.11	0.00	2437.30	0.00
2898.83	2860.57	— 0.03	2349.92	0.00
2780.30	2745.09	0.00	2271.42	∓ 0.04
2228.77	2206.09	— 0.01	—	—
2205.28	2183.07	0.00	—	—
2165.64	2144.22	— 0.01	—	—
2133.92	2113.11	+ 0.02	—	—

Zu addiren sind 461.36, resp. 8057.95. Es sind damit 20 von den 35 Linien des Arsenspectrums untergebracht. Die Zahlen, die in 4 weiter folgen würden, fallen schon in das Schumannsche Gebiet, so dass man über ihre Existenz nichts aussagen kann.

4. **Antimon.**

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
4033.70	3722.92	0.00	—	—	—	—	—	—	—	—
3637.94	3383.23	+ 0.01	2770.03	+ 0.01	2670.73	0.00	2395.30	+ 0.01	2352.32	— 0.01
3232.61	3029.91	0.00	2528.61	0.01	2445.61	- 0.02	2212.63	— 0.09	2175.90	+ 0.09
2851.20	2692.34	+ 0.01	2289.09	— 0.00	2220.85	0.00				
2719.00	2574.15	— 0.01	2203.09	+ 0.04	2139.81	+ 0.08				
2652.70	2514.65	— 0.01	2159.36	— 0.04	2098.53	— 0.06				
2614.74	2480.51	0.01								
2554.72	2426.44	0.00								
2481.81	2360.57	+ 0.03								
2373.78	2262.63	— 0.08								
2329.19	2222.08	+ 0.02								
2306.56	2201.47	— 0.02								

Durch Addition von 2069.49, 8612.61, 9954.87, 14260.29, 15023.19 zu den Schwingungszahlen der in 1 stehenden 12 Wellenlängen erhält man die in 2, 4, 6, 8 und 10 berechneten Wellenlängen, die sich mit den angegebenen Abweichungen im Spectrum finden. Wahrscheinlich gehören zu den Gruppen 4, 6, 8 und 10 noch mehr Linien, die aber in das Schumannsche Gebiet fallen. Auch so sind mehr als die Hälfte aller Linien des Spectrums verbraucht. In der umstehenden Figur 46 sind die sich wiederholenden Gruppen getrennt gezeichnet; irgend eine Gesetzmässigkeit der Lage der Linien in jeder Gruppe ist hier ebensowenig zu erkennen, wie bei den anderen Elementen. Bei der sehr grossen Genauigkeit der Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung ist es aber evident, dass diese Wiederholung von Gruppen nicht zufällig ist. Kayser und Runge berechnen die Wahrscheinlichkeit dafür,

dass zufällig eine solche Regelmässigkeit eintrete; für Sn ergiebt sich dieselbe zu 7×10^{-8}, für die andern Elemente wäre sie noch erheblich kleiner.

5. **Wismuth.**

1	2	3	4	5	6	7
4493.79 } 4493.16	3076.75	— 0.02	3510.97	+ 0.03	2276.65	— 0.01
4308.70 } 4308.34	2989.11	+ 0.04	3397.32	— 0.01	2228.31	0.00
4122.01 } 4121.69	2898.06	+ 0.02	—	—	—	—
3888.34 } 3888.05	2780.58	— 0.01	—	—	2110.32	+ 0.03
3596.26	2628.01	— 0.02	2938.42	— 0.01		
3405.39	2524 61	— 0.03	2809.75	— 0.01		
2863.86	2214.21	0.00	2430.54	— 0.03		
2730.61	2133.71	+ 0.01	2333.88	— 0.01		

Im Bi-Spectrum treten mehrere enge Paare auf. Von jedem soll in der vorstehenden Tabelle der Mittelwerth genommen werden. Addirt man zu den

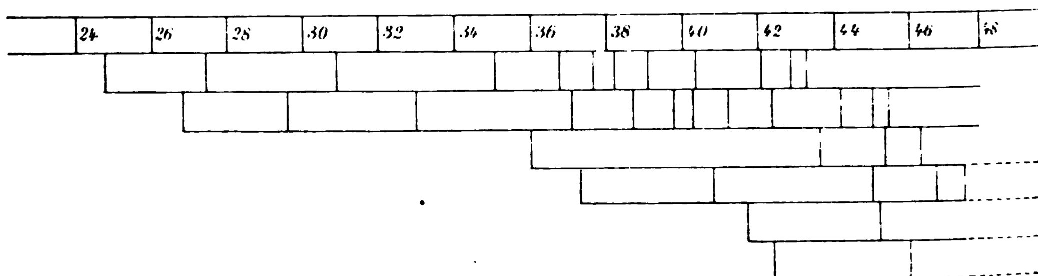


Fig. 46.

reciproken Werthen 10244.90, 6225.17, 21667.19, so erhält man die unter 2, 4 und 6 gegebenen Linien.

Es sind damit nur die auffallendsten Wiederholungen in den 5 Spectren aufgeführt, während wir noch mehrere andere gefunden haben. Aber es scheint vorläufig zwecklos, alle diese Beziehungen anzuführen, da noch nicht der geringste Anhalt zur Aufstellung irgend welcher Formeln vorliegt. Sehr auffallend ist es, wie stark sich die kürzesten beobachteten Wellen an den Gruppen betheiligen; vielleicht kann man daher von einer Untersuchung der Spectren im Schumannschen Gebiet eine bessere Einsicht in die Beziehungen erhoffen.

453. Aehnliche Gesetzmässigkeiten sind noch in mehreren anderen Spectren constatirt worden und mögen wohl sehr häufig, vielleicht allgemein sein, nur dass noch nicht danach gesucht worden ist. Die Arbeit ist eine ungemein mühsame, sobald die Spectren etwas linienreich sind; es sind ja die Schwingungsdifferenzen für je zwei Linien zu berechnen, und nun zu sehen, ob einzelne von ihnen häufiger vorkommen. Bei einem Spectrum mit 100 Linien sind also 5000 Differenzen zu berechnen, bei 200 Linien aber schon 20000.

Rydberg[1]) hat im Spectrum des Cu nach den Messungen von **Kayser** und **Runge** solche Wiederholungen vielfach gefunden. Eine Gruppe von 3 Linien mit den Differenzen 125.50 und 50,58 findet sich 6 Mal. Die erste Differenz findet sich noch bei 6 Paaren, die zweite bei 10. Ferner findet sich eine Gruppe von 3 Linien mit den Differenzen 680.19 und 212.21 7 Mal, die erste Differenz kommt noch bei 10 Paaren, die zweite bei 8 vor. Es scheint, dass zwischen den 2 Gruppen von je drei Linien, welche **Rydberg** wohl mit Unrecht als Triplets bezeichnet, da die Intensitäten sich nicht regelmässig ändern, noch Beziehungen vorhanden sind. Dafür giebt **Rydberg** ein Beispiel in folgender Gruppe von Linien:

	$\frac{1}{\lambda}$	Differenz	$\frac{1}{\lambda}$	Differenz	$\frac{1}{\lambda}$
$\frac{1}{\lambda}$	26599.07	129.46	26728.53	50.47	26779.00
Differenz	679.73		679.84		680.02
$\frac{1}{\lambda}$	27278.80	129.57	27408.37	50.47	27459.02
Differenz			212.35		212.22
$\frac{1}{\lambda}$			27620.72		27671.24

Man sieht daraus, in wie eigenthümlicher Weise die beiden Arten zusammengekuppelt sind. Sehr auffallend ist, dass sich an diesen Gruppen fast nur die im Cu-Spectrum so zahlreich vorhandenen unscharfen Linien betheiligen.

Ferner hat **Rydberg**[2]) gleiche Gesetzmässigkeiten im rothen Argonspectrum nachweisen können. Aus den Messungen von **Kayser** und von **Eder** und **Valenta** stellt er eine Tabelle der genau gemessenen Linien $\lambda < 4700$, zusammen und findet, dass sie sich fast alle als Wiederholung einer Gruppe von 4 Linien darstellen lassen mit den Schwingungszahlen: A, A + 846.47, A + 1649.68, A + 2256.71. Es sind 23 solche Gruppen vorhanden, von welchen aber nicht immer alle 4 Linien gemessen sind. Im Ganzen werden 66 Linien des Spectrums so untergebracht, nur 9 bleiben übrig, und es ist damit sicher nachgewiesen, dass das rothe Argonspectrum von einem einheitlichen Körper herstammt. **Rydberg** macht noch auf einige Beziehungen zwischen diesen Gruppen aufmerksam, welche ich übergehe.

454. Dann hat **Kayser**[3]) in den Spectren der Elemente der Platingruppe dieselbe Erscheinung gefunden. Bei so linienreichen Spectren war es nicht thunlich, alle Linien der Rechnung zu unterwerfen — das würde wohl einige Jahre Arbeit verursachen — sondern es wurden nur etwa 100 der

1) J. R. **Rydberg**, On triplets with constant differences in the line spectrum of copper. Astrophys. J. 6. p. 239—243 (1897).

2) J. R. **Rydberg**. On the constitution of the red spectrum of argon. Astrophys. J. 6. p. 338—348 (1897).

3) H. **Kayser**, Ueber die Bogenspectren der Elemente der Platingruppe. Abhandl Berl. Akad. 1897.

stärksten Linien in jedem Falle genommen. Dabei fand sich z. B., dass bei Pd eine Gruppe von 3 Linien mit den Schwingungsdifferenzen 3967.90 und 1191.19 sechs Mal vorkommt, die erste Differenz noch drei Mal. Von den so verwandten 24 Linien sind 19 umgekehrt, etwa $\frac{2}{3}$ aller im Pd-Spectrum umgekehrten Linien. Hier tritt also wieder sehr auffallend die Bedeutung der umgekehrten Linien hervor. Im Spectrum des Pt fand sich unter 63 untersuchten Linien ein Paar 6 Mal, wobei auch 8 von den 12 Linien umgekehrt waren. Ebenso waren im Spectrum des Ru eine Menge verschiedener Schwingungsdifferenzen 2, 3 oder 4 Mal vorhanden.

455. Der Mühe einer Durchrechnung aller beobachteten Linien des Rhodiums hat sich Snyder[1]) unterzogen. Er findet, dass unter den 1471 von Kayser gemessenen Linien nicht weniger als 476 sich in ein System bringen lassen, welches 19 Spalten mit je 54 Zeilen enthält. Die Schwingungsdifferenzen zwischen je zwei Linien, die in aufeinanderfolgenden Spalten stehen, sind identisch, ebenso die Schwingungsdifferenzen zwischen je zwei Linien, die in aufeinanderfolgenden Zeilen stehen. Es sind aber nicht annähernd alle Plätze durch beobachtete Linien ausgefüllt.

Man kann das Resultat auch so aussprechen, dass man sagt, eine Gruppe von 19 Linien wiederholt sich 54 Mal im Spectrum, oder eine Gruppe von 54 Linien 19 Mal.

Snyder theilt mit, dass er auch für Pd weitere Beziehungen gefunden habe, ebenso im Spectrum von Ru, Ir, Ni, Pt, Pd und Os.

Dadurch wird die Vermuthung bestätigt, dass es sich um eine ganz allgemeine Eigenschaft aller der Spectren handelt, in welchen Serien nicht beobachtet sind. Es kann kein Zweifel bestehen, dass wir in den angeführten Thatsachen schon eine grosse Menge von Beobachtungsmaterial für eine allgemeinere und complicirtere Gesetzmässigkeit in Händen haben; es fehlt nur noch der glückliche Blick, der das Gesetz in den Thatsachen erkennt und die vielen einzelnen Beobachtungen zusammenfasst. Wir würden dadurch wohl sehr erheblich gefördert werden.

456. Ich möchte zum Schluss dieses Abschnittes noch einige Hülfsmittel zusammenstellen, welche nach meiner Meinung uns verhältnissmässig rasch fördern müssten. Die gesetzmässig zusammenhängenden Linien entstehen nach meiner Meinung von einem und demselben Atom, wobei ich unter Atom nicht das chemische Atom, sondern das emittirende Theilchen verstehe, welches nach der Dissociationstheorie ja wahrscheinlich wesentlich kleiner ist, als ein chemisches Atom. In den Serienspectren also wird jede einzelne Linienserie, nicht jede Paar- oder Tripletserie, von einem Atom hervorgebracht; dass dann diese Serien sich wieder zu Paaren oder Triplets gruppiren, deutet auf die selbstverständlich vorhandenen nahen Beziehungen zwischen den Atomen,

1) C. P. Snyder, The wave-number system of rhodium. Astrophys. J. **14**. p. 179 180 (1901).

welche die einzelnen Serien emittiren. Dass nicht die ganzen Tripletserien durch dasselbe Atom entstehen, schliesse ich aus den Beobachtungen des Zeeman-Phänomens, welches gezeigt hat, dass die einzelnen Componenten des Triplets verschieden durch magnetische Kräfte beeinflusst werden. Dass die verschiedenen Serien, z. B. die beiden Nebenserien, nicht von demselben Atom ausgesandt werden, schliesse ich daraus, dass eine allein vorkommen kann, wofür wir ja ein eclatantes Beispiel im Wasserstoff haben.

Um Gesetzmässigkeiten zu finden, handelt es sich darum, in den linienreichen Spectren die Linien herauszufinden, welche von demselben Atom erzeugt werden, was sich dadurch documentirt, dass die Linien sich verschiedenen Einwirkungen gegenüber in gleicher Weise verhalten. Um sie zu finden, wird man folgende Mittel anwenden können:

1. Die Spectra sind unter Druck zu erzeugen. Es hat sich gezeigt, dass dabei verschiedene Linien verschieden stark verschoben werden, aber vollständige Untersuchungen aller Linien eines Elementes liegen bisher nicht vor. Misst man alle Linien und stellt die mit gleich grosser reducirter Verschiebung zusammen, so zerfällt das linienreiche Spectrum ohne Weiteres in Gruppen von relativ wenig Linien, für welche Gesetzmässigkeiten viel leichter zu erkennen sein müssen.

2. In ganz demselben Sinne lässt sich das Zeeman-Phänomen benutzen; es sind hier die Linien herauszusuchen, welche sich durch dieselbe magnetische Kraft in derselben Weise spalten. Diese Methode ist viel feiner, aber viel mühsamer, als die erste.

3. Man kann die Linien nach ihrem Aussehen sortiren, die umgekehrten, die unscharfen, u. s. w. Eine Anwendung dieser Methode ist in gewissem Sinne schon beim Pd für die umgekehrten Linien, beim Cu für die unscharfen gemacht. Sie ist aber jedenfalls wesentlich schlechter, als die beiden ersten Methoden, da wir das Aussehen der Linien nicht zahlenmässig fassen können, das Aussehen auch noch von äusseren Umständen, wie auflösende Kraft des Spectroscops, Dichte des Dampfes, Expositionszeit, Temperatur u. s. w. abhängt, welche jede Schätzung stark individuell färben.

4. Man könnte daran denken, diejenigen Linien zusammenzufassen, welche bei bestimmten Temperaturstufen stärker oder schwächer werden. Es wären z. B. die Bogen- und Funkenlinien gesondert zu behandeln, oder die enhanced lines von Lockyer, die freilich erst genauer festgestellt werden müssen. Dies Hülfsmittel ist offenbar noch geringwerthiger, als die vorigen, einmal weil wir dabei noch viel zu grosse Gruppen erhalten, dann weil wir die Temperaturen nicht in der Hand haben, endlich weil es sich hier um Intensitätsschätzungen handeln würde, die noch sehr im Argen liegen.

5. Man könnte, wie es schon Hemsalech und Schenck gethan haben, den verschiedenartigen Einfluss der Selbstinduction benutzen; auch dies Mittel läuft auf Intensitätsschätzungen hinaus, wird sich also ebenfalls nur zu einer rohen Sichtung der Linien eignen.

6. Endlich könnte man nach dem Vorgange von Crew die Spectra in verschiedenen Gasen erzeugen, da sich gezeigt hat, dass dabei ganze Reihen von Linien schwächer werden oder verschwinden, andere verstärkt werden. Auch dies Mittel wird nicht sehr gut sein.

Die Hauptmethoden werden also die unter 1 und 2 angegebenen bleiben, und zwar möchte ich die erste wegen ihrer relativ einfachen experimentellen Anordnung und der viel geringeren Messarbeit für den Anfang besonders empfehlen. Eine intensive Anwendung dieser Methode würde uns wohl in wenigen Jahren erheblich fördern.

VIERTER ABSCHNITT.

Beziehungen zwischen Linienspectren.

457. Ich wende mich nun zu den Beziehungen zwischen den Spectren verschiedener Elemente.

Dass solche Beziehungen bestehen werden, dass chemisch verwandte Elemente auch ähnliche Spectren zeigen werden, ist von vorn herein zu erwarten. Die chemische Natur eines Molecels ist ja von denselben Grössen — der Masse und den Kräften zwischen den Atomen — abhängig, von welchen die möglichen Schwingungen abhängen. Wenn Elemente sich chemisch nahe stehen, d. h. ähnliche Verbindungen bilden, so liegt die Vermuthung nahe, dass ihre Moleceln ähnlich gebaut sind, und dann folgt dasselbe für die Spectra.

Der einzige einwandsfreie Weg, Spectren verschiedener Elemente zu vergleichen, ist der, dass man die Gesetze für jedes einzelne Spectrum feststellt, dann giebt die Vergleichung dieser Gesetze und der Constanten ohne Weiteres den gewünschten Aufschluss.

So enthalten die Untersuchungen von Kayser und Runge und von Rydberg im Wesentlichen Alles, was wir über Beziehungen zwischen Spectren wissen. Indessen sind schon vorher vielerlei Betrachtungen auf diesem Gebiete angestellt worden, und bevor ich die neueren Ergebnisse zusammenstelle, muss ich auf diese älteren Arbeiten eingehen.

Dabei sei vorausgeschickt, dass man sehr Vieles, was über diese Frage geschrieben worden ist, nicht gut anders denn als Unsinn bezeichnen kann; es giebt kein anderes Gebiet der Physik, wo soviel gesündigt worden ist. Manche Autoren sind ihrer Phansasie in Bezug auf „Aehnlichkeit" von Liniengruppen in so kritikloser Weise gefolgt, oder haben mit dem vorliegenden ungenauen Zahlenmaterial in so willkürlicher Weise gehaust, nach Belieben Linien fortgelassen oder neue hinzugedichtet, dass alles denkbare übertroffen wird. Das schlimmste Beispiel der Art liefert Grünwald. Und das Bedenklichste dabei ist, dass jede Arbeit, sie mag verkehrt sein, wie sie will, Beachtung gefunden hat. Das Zutrauen zu einem Autor, dass er selbst genügende Kritik geübt habe, ist so gross, dass die meisten Leser seine Zeichnungen

oder sein Zahlenmaterial gar nicht auf ihre thatsächliche Berechtigung hin prüfen, sondern die Schlüsse, wenn sie nur mit der nöthigen Entschiedenheit ausgesprochen sind, als richtig hinnehmen.

458. Die erste Ahnung eines Zusammenhanges zwischen Spectrum und chemischer Natur — wenn auch falsch angewandt — habe ich bei Ångström[1]) gefunden. Er schreibt: „Fasst man die Beobachtungen zusammen, so folgt, dass sich die meisten hellen Linien beim O-Spectrum im blauen und violetten Felde befinden, beim N-Spectrum im grünen und gelben, und beim H-Spectrum im rothen. Diese Erscheinung muss nothwendig in näherem Zusammenhang stehen mit den chemischen und thermischen Eigenschaften der Gase."

Dann macht Tyndall[2]) bei seinen Untersuchungen über strahlende Wärme die Bemerkung, zusammengesetztere schwerere Moleceln schwingen langsamer, als einfache; daher absorbire Luft, H, O, N wenig Wärmewellen, ihre Verbindungen H_2O, NO_2 aber sehr grosse Mengen.

W. A. Miller[3]) photographirt das Spectrum von Thallium; er meint, dasselbe sei ähnlich dem Spectrum von Cd und Zn, weniger dem von Blei. In Wahrheit ist natürlich davon keine Rede.

Der erste, der eine richtige Beziehung gefunden hat, ist Lecoq de Boisbaudran[4]), wenn auch seine Annahme unbeweisbar und mit Falschem vermischt war. Er vergleicht das Spectrum des K mit dem des Rb. Beide sollen bestehen aus je zwei Linien im Roth, 5 Gruppen im mittleren Spectrum, einer Linie resp. einem Paar in Blau. Für die Paare und Gruppen berechnet er die mittlere Wellenlänge. In folgender Tabelle sind seine Spectra angegeben:

K		Rb	
Mittel der 2 rothen Linien	768.0	Mittel der 2 rothen Linien	785.1
„ der 3 gelben Linien	580.5	„ von 4 Linien	617.8
„ der 1. grünen Bande	533.9	„ „ 2 Linien	568.6
„ der 2. grünen Bande	510.7	„ „ „	539.6
„ der 3. grünen Bande	494.6	„ „ „	522.7
Linie von Thalén	482.7	„ „ „	513.0
Violette Linie	405.0	Violettes Paar	421.0

Lecoq sagt nun ohne Weiteres — und darin liegt der schwache Punkt seiner Betrachtungen —, die sich gegenüberstehenden Gruppen entsprächen sich, seien homolog. Er dividirt nun die Mittelwerthe von Rb durch die von

1) A. J. Ångström, Optische Untersuchungen. Pogg. Ann. **94**. p. 141—165 (1855) nach K. Sv. Vet. Ak. Handl. 1853.

2) J. Tyndall, On the absorption and radiation of heat by gases and vapours, and on the physical connexion of radiation, absorption and conduction. Phil. Trans. **151**, I. p. 1—36 (1861). Auch Phil. Mag. (4) **22**. p. 160—194, p. 273—285 (1861); Pog. Ann. **113**. p. 1—53 (1861).

3) W. A. Miller, Proc. Roy. Soc. **12**. p. 159—166 (1862).

4) Lecoq de Boisbaudran, Sur la constitution des spectres lumineux. C. R. **69**. p. 445—451, 606—615, 657—664, 694—700 (1869); C. R. **70**. p. 144—146, 674—977 (1870); C. R. **73**. p. 658—660 (1871).

K und erhält: 1.022, 1.064, 1.065, 1.056, 1.058, 1.063, 1.04. Die fünf mittleren Zahlen sind ungefähr einander gleich; die erste und letzte aber ganz verschieden. Ueber die erste sagt Lecoq, er vermuthe, bei K müsse noch ein Paar liegen, bei 740, er habe es aber nicht gefunden. Die Zahl 1.04 beim violetten Paar könne auf einer Anomalie beruhen. So folgt denn das Resultat, dass das Rubidiumspectrum sich aus dem Kaliumspectrum durch Multiplication mit einem Factor erhalten lasse, dass alle Linien, entsprechend dem grösseren Atomgewicht, nach Roth gerückt seien.

Man wird schwerlich geneigt sein, solche Speculation als Beweis gelten zu lassen. In der That passt dieselbe Rechnung für Cs nicht mehr, was Lecoq durch zu grosse Complication des Spectrums erklärt. Aber das blaue Paar scheine dem violetten von Rb zu entsprechen, und damit hätten wir wieder ein Rücken nach Roth mit wachsendem Atomgewicht.

In dieser Weise hat Lecoq sein Gesetz begründet, das Spectrum aller Alcalien sei identisch, rücke nur mit wachsendem Atomgewicht nach Roth, da schwerere Moleceln langsamer schwingen. Der erste Theil dieses Gesetzes ist falsch, der zweite ist richtig, aber wie man sieht nur gerathen.

In ähnlicher Weise behandelt Lecoq die alcalischen Erden, nur noch willkürlicher; ich will darauf nicht näher eingehen.

Er sagt zuerst[1]), die Zunahme der Wellenlänge des Schwerpunktes der Gruppen sei proportional der Zunahme des Atomgewichtes. Später[2]) aber schlägt er für die Alcalien und alcalischen Erden die Formel vor:

$$x = n(1+q)^2, \quad q = \frac{B-A}{A},$$

wo A die Zunahme des Moleculargewichtes vom ersten zum zweiten Gliede, B die vom zweiten zum dritten bedeutet, n die Zunahme der Wellenlänge vom ersten zum zweiten, x die vom zweiten zum dritten. Endlich sagt er, die Spectren zeigten Verwandtschaft unter den Gruppen:

K, Rb, Cs; Ca, Sr, Ba; Cl, Br, I,

wobei sich jedesmal die beiden ersten Elemente näher ständen, als das zweite und dritte.[3])

459. Noch bedenklicher scheint mir ein Gesetz zu sein, welches Lecoq[4]) wesentlich später findet; es soll auch eine Beziehung zwischen den Veränderungen der Wellenlängen homologer Linien in verwandten Spectren und den Aenderungen des Moleculargewichtes geben, und wird von Lecoq zur Berechnung des Moleculargewichtes von Germanium benutzt. Lecoq findet genau den Werth 72.3, den später Winckler für das Ge erhielt, und damit scheint das

1) Lecoq de Boisbaudran, C. R **70.** p. 144—146 (1870).

2) Lecoq de Boisbaudran, C. R. **70.** p. 974—977 (1870).

3) Kritiken der Arbeiten von Lecoq siehe bei A. Schuster, Rep. Brit. Ass. 1882, p. 120—143, und V. A. Julius, Sur les spectres de lignes des éléments. Ann. éc. polyt. de Delft. **5.** p. 1—117 (1889); siehe auch J. S. Ames, Phil. Mag. (5) **30.** p. 33—48 (1890).

4) Lecoq de Boisbaudran, Sur le poids atomique et sur le spectre de germanium. C. R. **102.** p. 1291—1295 (1886), auch Chem. News **54.** p. 4—5 (1886).

Gesetz bestätigt; aber leider war die Uebereinstimmung ein merkwürdiges Spiel des Zufalls.

Das Gesetz lässt sich nur umständlich in Worten aussprechen; es wird sich am einfachsten aus den Zahlen von Lecoq ergeben:

	Homologe Wellenlängen	Differ.	Differ.	Variation	Atomgewicht	Differ.	Differ.	Variation
Al	3952	149	56	$\frac{56}{149} = 0.37584$	27.5	42.4	1.2	$\frac{1.2}{42.4} = 0.0283$
Ga	4101	205			69.9	43.6		
Jn	4306				113.5			

Der Quotient aus beiden „Variationen“: $\frac{0.37584}{0.0283} = 13.28$ soll für alle natürlichen Familien den gleichen Werth haben.

Nun hatte Lecoq zwei Linien des Ge gemessen und hält sie für homolog zu zwei Linien des Si und des Sn. Aus den Wellenlängen der Paare wird das Mittel genommen, und damit die Rechnung wie oben durchgeführt:

	Si	Ge	Sn
	4129	4680	5630
	3890	4226	4524
Mittel	4010	4453	5077

	Homologe Wellenlängen	Differ.	Differ.	Variation	Atomgewicht	Differ.	Differ.	Variation
Si	4010	443	181	$\frac{181}{443} = 0.4051$	28	x — 28	146 — 2x	$\frac{146-2x}{x-28} = A$
Ge	4453	624			x	118 — x		
Sn	5077				118			

Nun soll also sein $\frac{0.4051}{A} = 13.28$, woraus folgt $x = 72{,}32$.

Lecoq kommt aber die Si-Linie 3890 unsicher vor, daher wiederholt er die Rechnung mit nur der ersten Linie

Si	412.89	55.15	39.81	$\frac{39.81}{55.15} = 0.72185$	Al	396.10	20.95	12.95	$\frac{12.95}{20.95} = 0.61814$
Ge	468.04	94.96			Ga	417.05	33.90		
Sn	563.00				Zn	450.95			

Nun ist $\frac{0.72185}{A} = \frac{0.61814}{0.0285}$, woraus folgt $x = 72.27$.

Gegen die ganze Rechnung ist einzuwenden: 1. Die Wahl der homologen Linien ist vollkommen willkürlich; die Spectren von Si und Sn z. B. haben so gar keine Aehnlichkeit, dass ich überhaupt nicht verstehe, wie man homologe Linien darin finden will. 2. Die Atomgewichte sind viel zu ungenau bekannt, als dass die zweite Differenz derselben noch einen Sinn hätte. Man braucht nur das Atomgewicht von Ga um 0.5 höher anzunehmen, so wird die Variation der Atomgewichte $\frac{0.2}{42.4}$ und jener constante Quotient 86 statt 13.

Ames[1]) hat endlich vergebens versucht, das Gesetz für Mg, Zn, Cd zu bestätigen, wobei er sicher homologe Linien benutzen konnte.

1) J. S. Ames, Phil. Mag. (5) **30**. p. 33—48 (1890).

460. Ich komme nun zu den Untersuchungen von Ciamician, die an Willkür in Auswahl von Liniengruppen, welche homolog sein sollen, alles Denkbare leisten, und in welchen kaum eine Spur von Berechtigung steckt. Ciamician hat grosse Mühe auf die Untersuchungen verwandt, er hat die Spectren alle selbst gezeichnet oder später photographirt, aber mit viel zu kleiner Dispersion und ohne Bestimmung der Wellenlängen, so dass das ganze Beobachtungsmaterial fast werthlos ist. Ein weiterer erheblicher Vorwurf, den man Ciamician machen muss, ist der, dass er nur seine eigenen Beobachtungen gelten lässt, sonst wohl constatirte Linien der Elemente aber einfach fortlässt; so sind ihm z. B. die Nebenserien des K und Na, wie es scheint, unbekannt.

Ciamician[1]) erklärt zunächst die Angabe von Lecoq, das Spectrum verschiebe sich mit wachsendem Atomgewicht nach Roth hin, für ganz falsch; vielmehr rückten die homologen Linien nach Roth mit wachsender chemischer Energie der Elemente. Er betrachtet als verwandt die Alcalien unter Ausschluss von Li, bezeichnet als homolog ganz richtig die Linien, welche $n = 3$ und $n = 4$ der Hauptserien entsprechen; er vermuthet auch richtig, dass für Na das Paar $n = 4$ ins Ultraviolett, für Cs das Paar $n = 3$ ins Ultraroth falle. Die Nebenserien kennt er nur bei Cs und Rb, sagt sie entsprächen sich im Ganzen, nicht aber in den einzelnen Linien.

Die zweite Gruppe werde gebildet durch die Erdalcalien Ba, Sr, Ca, Mg. Hier beginnt nun unglaubliche Willkür: im Ba-Spectrum, — welches nebenbei bemerkt ganz unvollständig ist, wie fast alle Spectren von Ciamician, — werden 7 Gruppen oder einzelne Linien herausgegriffen, und nun in den Spectren der anderen Elemente irgendwelche Gruppen, die mit den genannten nicht die mindeste Aehnlichkeit oder Beziehung haben, die aber so gewählt werden, dass sie allmählich weiter nach Violett hin liegen, als homolog bezeichnet. Mg passt schon gar nicht, da Ciamician nur die Oxydbanden in seinem Spectrum findet, abgesehen von den b-Linien, welche er für homolog zu einer Ca-Gruppe bei 5270 erklärt; er zeichnet diese Gruppe als aus drei Linien bestehend, während sie in Wahrheit aus 6 besteht, und mit dem Mg-Triplet nicht die mindeste Aehnlichkeit besitzt.

Eine weitere Gruppe bilde Cd und Zn. Für sie vergleicht er ganz richtig die beiden starken im sichtbaren Theil liegenden Triplets $n = 3$ der zweiten Nebenserie. — Als nächste Gruppe werden angeführt: Li, Tl, Bi, Pb, und hier ist wieder vollständige Willkür zu constatiren, indem jedes Element nur eine Linie zu besitzen scheint, die alle homolog sein sollen.

Weitere Gruppen sind: Fe, Co, Ni; Mn, Cr; Hg, Ag, Cu; Pt, Pd, Au; Cl, Br, J; P, As, Sb. Auf Einzelheiten einzugehen, hat keinen Zweck: die Spectra entsprechen nicht der Wahrheit, und die Linien werden in ihnen eben so gewählt, dass sie allmählich nach Violett hin rücken. — Bei der vollen Willkür

1) G. L. Ciamician, Ueber die Spectren der chemischen Elemente und ihrer Verbindungen. Wien. Ber. **76**, II. p. 499—517 (1877).

der Wahl homologer Linien ist es denn auch nicht zu verwundern, dass Ciamician in späteren Arbeiten ganz andere Liniengruppen herausgreift, um nun diese als homolog zu erklären.

In weiteren Arbeiten [1]) wird eine neue Willkür eingeführt: das Spectrum der Substanz wird nicht unter einer bestimmten Bedingung untersucht, sondern unter verschiedenen, und aus den unter verschiedenen Bedingungen gefundenen Linien das sogen. vollständige Spectrum construirt, mit dem nun weiter operirt wird. Ciamician behauptet, dass in vollständigen Spectren von Cl, Br, J alle Linien sich auf das Vollkommenste entsprechen.

Eine folgende Arbeit [2]) scheint mir noch bedenklicher. Ciamician sagt: „Wenn man die Spectren der Erdalcalimetalle dadurch erzeugt, dass man in einer Wasserstoffatmosphäre den Inductionsfunken bei eingeschalteter Verstärkungsflasche zwischen den Metallen überspringen lässt, so erhält man Spectren, welche die Homologie in den Spectrallinien sehr schön zeigen. Das Spectrum des Mg lässt sich aber mit den so erhaltenen Spectren nicht vergleichen, weil dasselbe die minder brechbaren Linien nicht enthält. Schaltet man aber die Flasche aus, oder nimmt man eine schwächere Batterie und kleinere Inductionsrolle, so treten in den Spectren des Ca und Sr alle Linien im rothen und gelben Felde zurück; und man erhält so Spectra, welche jenem des Mg ausserordentlich ähnlich sind.

Vergleicht man den minder brechbaren Theil des Spectrums der Erdalcalimetalle, der also nur bei hoher Temperatur, entsprechend einer hohen electrischen Spannung, sichtbar ist, mit der minder brechbaren Hälfte des vollständigen Sauerstoffspectrums, so bemerkt man, dass merkwürdiger Weise diese zwei Spectrumhälften eine auffallende Aehnlichkeit zeigen.

Daraus würde sich ergeben, dass das Spectrum der Gruppe der Erdcalimetalle aus dem des Mg und aus der minder brechbaren Hälfte des Sauerstoffspectrums zusammengesetzt ist."

Er meint nun, die Elemente seien wirklich so zusammengesetzt, und untersucht, um es zu prüfen, das Spectrum des Cy und der CO. Er behauptet nun, im Cy-spectrum erweise sich ein Theil homolog zu N, ein Theil zu C, in CO sei C sichtbar und der rothe Theil sei homolog zu O-Linien. Damit sei der Schluss bestätigt, dass das Spectrum einer Verbindung aus Theilen bestehe, welche den Spectren der Componenten homolog seien. „Man kann daher auch sagen, dass die Homologie der Spectrallinien chemisch verwandter Elemente höchst wahrscheinlich darin ihren Grund hat, dass die Elemente solcher natürlicher Gruppen, ganz entsprechend den Mendelejeffschen Gesetzmässigkeiten der Atomgewichte, aus gleichen Componenten bestehen."

1) G. L. Ciamician, Ueber den Einfluss des Druckes und der Temperatur auf die Spectren von Dämpfen und Gasen. Wien. Ber. **77**, II. p. 839—841 (1878); Ueber den Einfluss der Dichte und der Temperatur auf die Spectren von Dämpfen und Gasen. Wien. Ber. **78**, II. p. 867—890 (1878).

2) G. L. Ciamician, Spectroscopische Untersuchungen. Wien. Ber. **79**, II. p. 8—10 (1879).

Und nun schreitet der Verfasser in einer folgenden Arbeit[1]) auf dem eingeschlagenen Holzwege weiter fort. Es werden jetzt überall in Stücken von Spectren Homologien gesehen, und danach die Elemente für zusammengesetzt erklärt. Die als homolog bezeichneten Linien sind aber, wie schon erwähnt, nun ganz andere, als in den ersten Arbeiten, und ebenso die als homolog bezeichneten Elemente. So wird z. B. jetzt das Mg als homolog zu C angegeben, „und zwar ist die Aehnlichkeit dieser beiden Spectra eine so grosse, dass man ohne Messung auf den ersten Blick sie für identisch halten möchte."

So endet die ganze Arbeit in phantastischen Hypothesen über die Zusammensetzung der Elemente: C, Bo, Be, Mg sollen derselbe Stoff in verschiedenen Condensationen sein; Si besteht aus C und O; Al ist gleich Bo, oder zusammengesetzt aus Be und O; schliesslich sollen alle Elemente zusammengesetzt sein aus C, N, O, Fl.

Ich habe die Arbeiten von Ciamician so ausführlich besprochen, weil ich dem Autor, der sich seitdem so erfolgreich an der Entwicklung der organischen Chemie betheiligt hat, es schuldig zu sein glaube, dass ich nicht einfach sage, diese Arbeiten seien werthlos, sondern mein Urtheil begründe. Ich finde es ausserdem interessant und lehrreich, zu verfolgen, wie der Verfasser, nachdem er sich einmal in den Strudel der Speculation hineingestürzt hat, von diesem hülflos immer weiter fortgetrieben wird, immer neue und und haltlosere Hypothesen aufstellen muss, um schliesslich mit einem vollständigen Zusammenbruch aller chemischen Thatsachen zu endigen.

461. Die ersten Untersuchungen über Beziehungen zwischen Spectren verschiedener Elemente, welche wissenschaftlichen Werth haben, verdanken wir Hartley[2]), wie Ames mit vollem Recht sagt. Derselbe hat die Funkenspectra einer grossen Anzahl von Elementen photographirt, und führt folgende Aehnlichkeiten zwischen ihnen an: Fe, Ni, Co haben dichte Gruppen langer Linien[3]). Mg, Zn, Cd besitzen Triplets, welche mit abnehmender Wellenlänge wachsenden Abstand zeigen, und mit wachsendem Atomgewicht nach längeren Wellen hinrücken. Grosse Aehnlichkeit bestehe auch zwischen den Gruppen Sn und Pb, und As, Sb, Bi, deren Spectra aus Paaren bestehen, die über das ganze Spectrum zerstreut sind. Die Zunahme der Zahl der kurzen Linien absolut und relativ gegen die Zahl der langen, ist sehr auffallend bei zunehmendem Atomgewicht. Bei Al, In, Tl sind lauter Paare von langen und von kurzen Linien vorhanden.

Wesentlich weiter kommt Hartley[4]) in einer zweiten Abhandlung. Hier

1) G. L. Ciamician, Spectroscopische Untersuchungen. Wien. Ber. **82**, II. p. 425—457 (1880).

2) W. N. Hartley, Note on certain photographs of the ultra-violet spectra of elementary bodies. J. chem. Soc. **41**. p. 84—90 (1882).

3) Eine Aehnlichkeit der Spectra von Fe, Ni, Co, — die ich übrigens nicht sehe. — heben auch Liveing und Dewar hervor: Phil. Trans. **179**, I. p. 231—256 (1888).

4) W. N. Hartley, On homologous spectra. J. chem. Soc. **42**. p. 390—400 (1883). Vergl. § 406 dieses Bandes.

findet er zuerst das wichtige Gesetz, dass in den Triplets von Mg, Zn, Cd die Schwingungsdifferenz constant ist, und er ordnet die Triplets der drei Spectra im allgemeinen einander richtig zu. Im Mg-Spectrum hat er vier Triplets gefunden, in den beiden andern nur drei; wenn man das dritte des Mg fortlässt, so wäre die Zuordnung vollkommen richtig. Er vergleicht ausserdem auch noch einzelne Linien oder Gruppen der drei Elemente; die Berechtigung dazu ist mir zweifelhaft. Ferner wird Cu und Ag verglichen: die beiden stärksten Paare werden richtig mit einander verglichen, während die übrigen Gruppen von 2, 3 oder 4 Linien mir zweifelhaft sind. Es finden sich noch Bemerkungen über Al, Bo und Si, die ich übergehe, da ich die Beziehungen nicht für erwiesen halte. Endlich untersucht Hartley[1]) das Spectrum von Be, und sagt, nach dem Aussehen müsse Be zu Ca, Sr, Ba gehören.

Hartley zieht aus seinen Beobachtungen folgenden Schluss: „Die vorhergehenden Thatsachen vermehren erheblich die Wahrscheinlichkeit der Ansicht, dass Elemente, deren Atomgewichte um eine bestimmte Zahl differiren, und deren chemischer Character ähnlich ist, wirklich homolog sind, oder in anderen Worten dieselbe Art Materie in verschiedenem Zustand der Verdichtung enthalten.“ Und weiter heisst es: „Ein Element einer Gruppe differirt in seinen Eigenschaften von einem andern, nicht weil es aus einer anderen Art von Materie besteht, sondern weil die Quantität der Materie in ihm eine andere ist.“

462. Das Wichtigste in Hartleys Arbeiten ist die Entdeckung der constanten Schwingungsdifferenz, daneben der Vergleich von Mg, Zn, Cd. Aber es ist nicht zu leugnen, dass die Zuordnung der Triplets zu einander willkürlich ist. In dieser Beziehung fördert Ames[2]) uns: er findet in den Spectren von Zn und Cd je 8 Triplets, nämlich $n = 4, 5, 6, 7, 8$ der ersten Nebenserie und $n = 3, 4, 5$ der zweiten Nebenserie; er erkennt auch, dass die Triplets verschiedenen Character haben und vereinigt sie in richtiger Weise zu zwei Serien. Endlich zeigt er, dass die Triplets einander sehr wahrscheinlich entsprechen, indem er darauf aufmerksam macht, dass die Schwingungsdifferenzen zwischen jeder ersten Linie der Triplets sind

für Zn: 581.0, 263.1, 141.4, 84.5

für Cd: 586.7, 263.7, 140.8, 84.3.

Damit ist in der That sehr wahrscheinlich gemacht, dass die Zuordnung der entsprechenden Triplets nicht willkürlich ist.

Unrecht hat dagegen Ames[3]), wenn er sagt, der Vergleich des Mg durch

---

1) W. N. Hartley, On the spectrum of beryllium, with observations relative to the position of that metal among the elements. J. chem. Soc. **42**. p. 316—319 (1883).

2) J. S. Ames, On relations between the lines of varions spectra, with special reference to those of cadmium and zinc, and a redetermination of their wave-lengths. Phil. Mag. (5) **30**. p. 33—48 (1890). Auch L. Bell hat Einiges zu unserer Frage beigetragen: The ultra-violet spectrum of cadmium. Amer. J. (3) **31**. p. 426—431 (1886).

3) Siehe dazu noch: J. S. Ames, On homologous spectra. Phil. Mag. (5) **31**. p. 319—320 (1891); W. N. Hartley, On relations between the lines of various spectra. Phil. Mag.

Hartley sei nicht berechtigt. Ames macht dann noch einige Bemerkungen über andere Elemente, die indessen nicht alle richtig sind: so vergleicht er ein Paar des Na mit den starken Paaren von Cu und Ag. Dagegen vermuthet er richtig, dass im Na-Spectrum zwei Nebenserien vorhanden seien.

Die Beiträge von Cornu und von Liveing und Dewar zu der uns beschäftigenden Frage sind bereits früher [1]) erwähnt worden; dagegen muss ich hier noch Wilde [2]) anführen, der zu wiederholten Malen Beziehungen zwischen Tl, Al, In hervorhebt, wobei er freilich im Tl verschiedene, aber immer falsche Linien nimmt.

463. Ich komme nun zu den Arbeiten von Grünwald, die vielleicht das Unwissenschaftlichste sind, was je auf physikalischem Gebiete gemacht worden ist. Ich glaube, in diesem Falle kann ich mich damit begnügen, die Publicationen von Grünwald [3]) zu citiren und meine Kritik [4]) derselben anzuführen. Es ist eben in den umfangreichen Abhandlungen auch nicht eine Spur von Richtigem vorhanden, sondern sie zeigen nur die absolute Kenntnisslosigkeit und Kritiklosigkeit des Verfassers auf diesem Gebiete.

So unwahrscheinlich es klingt, hat doch Grünwald einen Nachfolger

---

(5) **31.** p. 359—363 (1891); On the inadequacy of aids and facilities for scientific research. Chem. News **72.** p. 256—257 (1895).

1) Siehe §§ 405 und 410.

2) H. Wilde, On the origin of elementary substances, and on some new relations of their atomic weight. Mem. lit. & phil. Soc. Manchester (3) **10.** p. 118—145 (1887); On the spectrum of thallium, and its relation to the homologous spectra of indium and gallium. Proc. Roy. Soc. **53.** p. 369—372 (1893); On the spectral and other properties of thallium in relation to the genesis of the elements. Chem. News **73.** p. 304—305 (1896); Sur quelques nouvelles lignes spectrales de l'oxygène et du thallium. C. R. **125.** p. 708—709 (1897).

3) A. Grünwald, Ueber die merkwürdigen Beziehungen zwischen dem Spectrum des Wasserdampfes und den Linienspectren des Wasserstoffs und Sauerstoffs, sowie über die chemische Structur der beiden letzten und ihre Dissociation in der Sonnenatmosphäre. Astron Nachr. **117**, Nr. 2797, p. 200—213 (1887), Chem. News **56** (1887). — Mathematische Spectralanalyse des Magnesiums und der Kohle. Wien. Ber. **96**, II. p. 1154—1216 (1887). — Spectralanalyse des Cadmiums. Wien. Ber. **97**, II. p. 967—1045 (1888). — Spectralanalytischer Nachweis von Spuren eines neuen, der elften Reihe der Mendelejeff'schen Tafel angehörigen Elementes, welches besonders im Tellur und Antimon, ausserdem aber auch im Kupfer vorkommt. Wien. Ber. **98**, IIb. p. 785—817 (1889). — Ueber das sogenannte zweite oder zusammengesetzte Wasserstoffspectrum von Dr. B. Hasselberg und die Structur des Wasserstoffs. Wien. Ber. **101**, IIb. p. 121—254 (1892).

4) H. Kayser, Ueber Grünwald's mathematische Spectralanalyse. Chemiker Ztg. **13.** Nr. 100, p. 1655 und Nr. 102, p. 1687 (1889). — A. Grünwald, Dr. H. Kayser und meine mathematische Spectralanalyse. Chem. Ztg. **14.** Nr. 20 (1889); H. Kayser, Ueber Grünwald's mathemathische Spectralanalyse. Chem. Ztg. **14.** Nr. 31 (1890). — Auch Ames hat die Arbeiten Grünwalds abgefertigt, siehe J. S. Ames: Grünwald's mathematical spectrum analysis. Amer. chem. J. **11.** (1889)*, auch Nat. **40.** p. 19 (1889). Siehe auch Phil. Mag. (5) **30.** p. 33—48 (1890) p. 38. Siehe ferner eine falsche Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung zu Gunsten Grünwalds durch: E. F. J. Love, On a method of discriminating real from accidental coincidences between the lines of different spectra; with some applications. Phil. Mag. (5) **25.** p. 1—6 (1888). Dazu eine Kritik von C. Runge, On a method of discriminating real from accidental coincidences between the lines of different spectra. Phil. Mag. (5) **29.** p. 462—466 (1890).

gefunden. Maugnanini[1]) misst in sehr ungenauer Weise das Spectrum des NH_3, vergleicht es mit dem zweiten Wasserstoffspectrum und findet zahlreiche Coincidencen; überhaupt seien die beiden Spectra sehr ähnlich.

464. Eine wirklich einwandsfreie Erkenntniss über die Homologie der Spectra hat sich erst gewinnen lassen, nachdem der gesetzmässige Bau der einzelnen Spectra durch Rydberg und durch Kayser und Runge festgestellt war. Bei der Vergleichung der Triplets und Paare verschiedener Elemente war jetzt jede Willkür ausgeschlossen, es war selbstverständlich, dass die Gruppen mit gleicher Ordnungszahl einander zuzuordnen sind. Aber eine solche Vergleichung der einzelnen Linien erwies sich nun überhaupt als überflüssig, es konnte der Bauplan der ganzen Spectra verglichen werden, und er erwies sich denn auch für verwandte chemische Elemente als durchaus der gleiche.

Ich will, bevor ich an die Zusammenstellung der Resultate gehe, die Tabelle der Elemente, angeordnet nach dem natürlichen System, vorausschicken, da ich mich mehrfach darauf zu beziehen habe. Es sind bekanntlich mehrere verschiedene derartige Tabellen aufgestellt worden, und es wird noch immer daran geändert, namentlich seit Auffindung der neuen Gase. Diese Differenzen berühren uns aber nicht, und so lege ich die Tabelle von L. Meyer[2]) zu Grunde, wobei ich noch einen Theil der Elemente fortlasse.

	I	II	III	IV	V	VI	VII
1	Li 7.03	Be 9.1	B 11	C 12	N 14.04	O 16.0	F 19
2	Na 23.05	Mg 24.36	Al 27.1	Si 28.4	P 31.0	S 32.06	Cl 35.45
3	K 39.15	Ca 40		Ti 48.1		Cr 52.1	Mn 55.0
4	Cu 63.6	Zn 65.4	Ga 70	Ge 72	As 75	Se 79.1	Br 79.96
5	Rb 85.4	Sr 87.6				Mo 96.0	
6	Ag 107.93	Cd 112	Jn 114	Sn 118.5	Sb 120	Te 127	J 126.85
7	Cs 133	Ba 137.4					
8							
9	Au 197.2	Hg 200.3	Tl 204.1	Pb 206.9	Bi 208.5		

In der Tabelle sind die Spalten mit römischen Ziffern bezeichnet, die Zeilen mit arabischen.

Wenn man die gefundenen Gesetzmässigkeiten mit der Tabelle vergleicht,

1) G. Magnanini, Sullo spettro die emissione della ammoniaca. Atti acc. Lincei Rendic. (4) **5**. p. 900—908 (1889), auch Zs. physikal. Chem. **4**. p. 435—440 (1889).

2) L. Meyer, Die modernen Theorien der Chemie. 5. Aufl. 1884, Breslau bei Maruschke & Berendt, p. 143.

so fällt zunächst auf, dass soweit überhaupt Serien für die Elemente gefunden sind, alle Elemente der ersten und dritten Colonne Paare zeigen, die der zweiten Triplets. Die Elemente O, S, Se der sechsten Colonne zeigen Triplets und Paare, aber es war nicht unwahrscheinlich, dass die Paare in Wahrheit auch Triplets sind.[1]) Danach würde der Schluss nahe liegen, dass die Elemente der sich folgenden Colonnen abwechselnd Paare und Triplets besitzen, und da diese Elemente abwechselnd ungradzahlige und gradzahlige Valenzen haben, würde man geneigt sein, anzunehmen, dass alle zwei- und vierwerthigen Elemente Tripletserien, alle ein- und drei-werthigen Paare zeigen. Aber es giebt einen Widerspruch gegen diese Regel, da Kayser und Runge für Mn Tripletserien fanden. Ob dieser Widerspruch sich nicht noch wird heben lassen, bleibe dahingestellt. Auch Rydberg[2]) hat die Regel früher für gültig gehalten, lässt sie aber fallen, nachdem Runge und Paschen bei Sauerstoff Paare gefunden haben, und er beim Cu Triplets; ich habe schon gesagt, dass ich diese Gruppen von drei Linien nicht als Triplets anerkennen kann.

Dagegen wäre anzuführen, dass alle Elemente der zweiten Gruppe drei characteristische Paare von etwa der doppelten Schwingungsdifferenz der beiden ersten Glieder ihrer Triplets zu besitzen scheinen. Ob wir in diesen Paaren die ersten Glieder von drei Serien von Paaren vor uns haben, ist nicht bekannt; jedenfalls mahnt die Thatsache zur Vorsicht, wenn man eine Beziehung zwischen der Valenz und der Structur der Serien sucht.

Eine wunderliche Bemerkung zu dieser Frage macht Sedgwick[3]); er meint, die Elemente ohne Valenz (die neuen Gase) hätten Serien von einfachen Linien, die einwerthigen Elemente Paare, die zweiwerthigen Triplets. Allerdings sei He mit Paaren eine Ausnahme; dass auch die dreiwerthigen Al und In Paare hätten, könne vielleicht erklärt werden.

465. Während so die Elemente einer Colonne chemisch und spectroscopisch ihre Zusammengehörigkeit zeigen durch die Werthigkeit und durch die Art des Spectrums, so wird doch ebenfalls chemisch und spectroscopisch ersichtlich, dass jede Colonne in zwei Gruppen sehr viel näher verwandter Elemente zu spalten ist. In der ersten Colonne haben wir die fünf Alcalien und Cu, Ag, Au; in der zweiten die alcalischen Erden und Zn, Cd, Hg, wobei die Zugehörigkeit des Mg zu der ersten oder zweiten Gruppe chemisch zweifelhaft ist. In den folgenden Colonnen sind die Verhältnisse wohl weniger deutlich, jedenfalls die gesetzmässigen Spectra bei zu wenig Elementen gefunden.

Spectroscopisch wird der Zusammenhang innerhalb dieser Gruppen dadurch nachgewiesen, dass in jeder Gruppe mit wachsendem Atomgewicht das Spectrum, welches in allen seinen Eigenschaften unverändert bleibt, nach grösseren Wellenlängen hin rückt. Dieses, wie wir sahen, zuerst von Lecoq

1) Siehe § 445.

2) J. R. Rydberg, On triplets with constant differences in the line spectrum of copper. Astrophys. J. **6.** p. 239—243 (1897). Siehe p. 243.

3) W. Sedgwick, Spectrum series. Nat. **60.** p. 412 (1899).

ausgesprochene Gesetz gilt aber nicht für alle Elemente, auch nicht einmal für jede Colonne, sondern nur für eine Gruppe. Von Gruppe zu Gruppe aber rücken die Spectra sehr stark nach kürzeren Wellenlängen, ganz unabhängig vom Atomgewicht. Wir werden die Lage des Spectrums am einfachsten definiren können durch die erste Constante der beiden Nebenserien, welche ja die Schwingungszahl ihres gemeinsamen Endpunktes darstellt. Ich lasse eine Tabelle dieser Constanten folgen, wobei ich aber die zweite Nebenserie nehme, da wir sahen, dass die erste wegen ihres complicirten Baues nicht immer genau berechnet werden kann:

Li 28627	Cu 31840	Mg 39836	Zn 42955	Al 48244
Na 24521	Ag 31625	Ca 34041	Cd 40797	In 44535
K 22006		Sr 31066	Hg 40218	Tl 41506
Rb 20909				
Cs 19743				

Man sieht, wie gut sich dies Gesetz für die fünf ersten Gruppen bestätigt. Weiterhin allerdings scheint es zum Theil zu versagen, denn wir haben

O 23194	Mn 41222
S 20078	
Se 19286	

In der Gruppe O, S, Se rückt also auch noch das Spectrum nach Roth mit wachsendem Atomgewicht, aber wir sollten die Spectra bei viel kleineren Wellenlängen erwarten, und dasselbe gilt von Mn. Es frägt sich freilich, ob wir die drei Serienspectra auf dieselbe Stufe mit denen der anderen Elemente stellen können, und auch das Spectrum des Mn ist noch zu wenig untersucht; ich halte es nicht für unmöglich, dass diese Spectra einem anders gebauten Atom angehören, wodurch für Mn eventuell auch die gesetzwidrigen Triplets erklärt werden könnten.[1])

Die obige Tabelle zeigt nebenbei, dass spectroscopisch Mg jedenfalls zu den alcalischen Erden zu setzen ist, nicht zu Zn, Cd, Hg.

---

1) Ich möchte hier auf eine merkwürdige Analogie aus dem Gebiet der Absorptionsspectra hinweisen, obwohl ich diese Erscheinungen sonst hier nicht berührt habe.

J. Formanek [Zs. f. analyt. Chem. **39**. p. 410—434, 673—693 (1900)] hat die Absorptionsspectra einer Reihe von Farblacken untersucht, die entstehen, wenn man zur Alcannatinctur Metallchloride zufügt. Dabei werden in jedem Fall 2 resp. 3 Absorptionsstreifen sichtbar, die innerhalb jeder Gruppe verwandter Elemente mit wachsendem Atomgewicht nach Roth rücken, von Gruppe zu Gruppe aber nach Violett. Ich gebe zum Vergleich die Zahlen nach der Messung von Laubenthal (Inaug.-Dissert. Bonn 1901) für den ersten Absorptionsstreifen:

Li	6234	Be	5820
Na	6337	Mg	6067
K	6413	Ca	6156
Rb	6428	Sr	6225
Cs	6437	Ba	6291

Sogar die Grösse der Verschiebung in jeder Gruppe ist angenähert proportional der Aenderung der Grössen A für die Serien.

Freilich liegen hier nur zwei Gruppen vor, da für Cu, Ag, Au und für Zn, Cd, Hg sich keine Lacke zu bilden scheinen. Die Analogie kann also nur zufällig sein. Es wäre sehr interessant, auch andere Farblacke darauf hin zu untersuchen.

Die gegenseitige Lagerung der Spectra und ihr gesetzmässiges Fortrücken geht am schönsten aus einer graphischen Darstellung der Spectra hervor und ich lasse eine solche Zeichnung in Tafel IV folgen.

In der Zeichnung sind von den Paaren und Triplets immer nur die ersten Linien eingezeichnet, weil sonst in dem kleinen Maassstabe das Bild zu unklar würde. Die verschiedenen Serien sind getrennt; bei den Alcalien entsprechen daher jedem Element drei Streifen, die Hauptserie und die erste und zweite Nebenserie; nur bei Cs fehlt noch die zweite Nebenserie.

In der zweiten Gruppe, Cu, Ag, Au sind die Serien nur für die beiden ersten Metalle gefunden. Ausserdem besitzen alle drei je ein sehr starkes Paar, welche Rydberg für das erste Glied der Hauptserie hält; diese Paare sind mit stärkeren Linien eingezeichnet. — Die drei folgenden Gruppen enthalten nur je zwei Nebenserien; auch bei der letzten Gruppe, O, S, Se, habe ich nur die beiden Tripletserien gezeichnet.

Für alle Nebenserien ist endlich durch eine punktirte Linie das theoretische Ende eingezeichnet, welches am deutlichsten das gesetzmässige Rücken der Spectra zeigt.

466. Bei Vergleich der Tabellen für die Serienspectra fällt eine zweite Gesetzmässigkeit leicht in die Augen: innerhalb jeder Gruppe wächst die Schwingungsdifferenz der Paare resp. Triplets mit wachsendem Atomgewicht. Vergleicht man die Zahlen, welche ich mit ν resp. ν_1 und ν_2 bezeichnet habe, mit den Atomgewichten a der betreffenden Elemente, so sieht man sofort, dass ein gewisser Zusammenhang vorhanden ist: in erster Annäherung sind die ν proportional den Quadraten der Atomgewichte. In folgender Tabelle stelle ich die Zahlen zusammen:

	ν	$\frac{\nu}{a^2}$		ν	$\frac{\nu}{a^2}$		ν_1	$\frac{\nu_1}{a^2}$	ν_2	$\frac{\nu_2}{a^2}$
Li	—	—	Cu	249	622	Mg	41	713	20	337
Na	17	325	Ag	921	794	Ca	106	638	52	325
K	57	381	Au	3817?	981	Sr	394	517	187	244
Rb	234	322								
Cs	545	309								

	ν_1	$\frac{\nu_1}{a^2}$	ν_2	$\frac{\nu_2}{a^2}$		ν	$\frac{\nu}{a^2}$		ν_1	$\frac{\nu_1}{a^2}$	ν_2	$\frac{\nu_2}{a_2}$
Zn	389	918	190	444	Al	112	1534	O	3.7	144	2.08	81
Cd	1171	929	542	432	Jn	2213	1721	S	18.2	177	11.1	107
Hg	4633	1161	1768	441	Tl	7795	1879	Se	103.7	166	44.1	70

Man kann wohl ohne grosse Bedenken den Schluss ziehen, dass auch die Linien des Li in Wahrheit Paare sind, nur so enge, dass sie bisher nicht aufgelöst werden konnten.

Damit ist die erste, aber leider auch die einzige Beziehung, welche sich bisher zwischen den Constanten der Serien und anderen Constanten der Elemente gefunden hat, angeführt. Man sollte erwarten, da die Lage des Spec-

trums sich vom Atomgewicht abhängig erweist, dass z. B. auch die erste Constante in einer mathematisch ausdrückbaren Beziehung zum Atomgewicht stehen werde. Aber es ist bisher nicht gelungen, eine solche Beziehung zu finden; man kommt hier nicht weiter, als bis zum Ausspruch, dass die Lage des Serienspectrums eine periodische Function der Atomgewichte sei, ebenso, wie man für die übrigen Eigenschaften der Elemente nicht weiter gelangt ist.

467. Auch für die zweite und dritte Constante zeigt sich meist[1]) ein regelmässiges Wachsen oder Abnehmen innerhalb jeder Gruppe, aber auch hier ist es nicht gelungen, irgend eine Beziehung mathematisch zu formuliren. Ich gebe im Folgenden eine Tabelle aller Constanten der Elemente, aus welcher man das Gesagte entnehmen kann.

	Erste Nebenserie			Zweite Nebenserie		
	A	B	C	A	B	C
Li	28587	109626	1847	28667	122391	231700
Na	24492	110585	177	24549	120726	197891
K	21991	114450	111146	22022	119393	62506
Rb	20939	121193	134616	20899	113556	76590
Cs	19743	122869	305824	—	—	—
Cu	31592	131150	1085060	31592	124809	440582
Ag	30712	130621	1093823	30696	123788	384303
Mg	39796	130398	1432090	39837	125471	518781
Ca	33919	123547	961696	34041	120398	346097
Sr	31030	122328	837473	31066	118044	296136
Zn	42945	131641	1236125	42955	126910	632850
Cd	40755	128635	1289619	40797	128635	1289619
Hg	40160	127484	1252695	40218	126361	613268
Al	48308	156662	2505331	48244	127527	687819
In	44515	139308	1311032	44535	126766	643584
Tl	41543	132293	1265223	41506	122617	790693
O	23208	110388	4814	23194	107567	63108
S	20087	109598	113556	20078	108745	18268
Se	19266	108901	94293	19287	111960	1227

	Hauptserie		
	A	B	C
Li	43584	133669	1100084
Na	41543	130233	800791
K	35091	127207	623087
Rb	33762	125521	562255
Cs	31509	125395	486773

Ich habe schon bei Besprechung der einzelnen Elemente bemerkt, dass Rydberg noch eine ganze Reihe von Linien ausser den Serien als gesetz-

1) Unregelmässigkeiten zeigen sich fast nur bei der Constante C, welche aber auch am ungenauesten bestimmt ist, und erheblich variirt werden kann, ohne den Anschluss der Formeln an die Beobachtungen wesentlich zu stören.

mässig und homolog in den Spectren betrachtet. Ich habe sie nur zum Theil erwähnt, weil mir diese Beziehungen zu unsicher erscheinen, und ich verweise daher auf die Rydbergsche Arbeit. Dasselbe thue ich für eine ausführliche Vergleichung, welche Rydberg[1]) zwischen den Spectren von Ca und Sr vornimmt. Es mag sein, dass ein Theil der von ihm angeführten Homologien richtig ist, ein Theil nicht, mir scheint es viel zu gefährlich, sich auf das Gebiet der Speculationen zu begeben, denn die früher erwähnten Arbeiten zeigen, wohin das führen kann.

468. Ich habe zum Schluss dieses Abschnittes noch eine neueste Arbeit von Sutherland[2]) zu erwähnen, in welcher unter Anderem Beziehungen zwischen den Spectren aufgesucht werden. Ich muss aber sagen, dass mir diese Gesetze als werthlose Rechnungen erscheinen. Es handelt sich um die Verhältnisse der mit ν, ν_1, ν_2 bezeichneten Schwingungsdifferenzen. Der Autor ist bestrebt nachzuweisen, dass diese Beziehungen nur zahlenmässige seien, nichts mit dem Atomgewicht zu thun haben; der Grund dafür ist, dass Lord Rayleigh an einer Stelle[3]) bemerkt, die Seriengleichungen beruhten wahrscheinlich auf kinematischen Beziehungen, nicht auf dynamischen, und Sutherland sagt, eine Beziehung zwischen ν und dem Atomgewicht würde dynamische Bedingungen für ν erweisen.

Er geht von der Gruppe Zn, Cd, Hg aus, für welche ν_1 die Werthe 386.4, 1159.4, 4633.3 habe. Der zweite Werth sei das dreifache, der dritte das zwölffache des ersten.

	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet
Zn	386.4	386.3	389	389
Cd	1159.4	1159.2	1171	1167
Hg	4633.3	4636.8	4633	4668

Selbst diese Rechnung spräche nicht für die Regel, die Abweichung für Hg ist zu gross. Dazu kommt noch, dass Sutherland die ν_1 aus den ungenau bestimmten, und wegen der noch nicht aufgeklärten complicirten Constitution dieser Triplets nicht genau bestimmbaren ersten Nebenserie genommen hat, was er auch weiterhin thut. Nimmt man die viel genauer berechnete zweite Nebenserie, so findet man die in den beiden letzten Colonnen eingetragenen Werthe. Hier ist schon die Abweichung von 4 bei Cd viel zu gross, die wirklich beobachteten Werthe sind nämlich

1171.4, 1171.0, 1171.6, 1170.8,

der mögliche Fehler kann also nicht grösser sein, als 0.5, die Abweichung nach Sutherland beträgt das Achtfache. Vollends ist das Ergebniss für Hg ganz unbrauchbar.

---

1) J. R. Rydberg, Contributions à la connaissance des spectres linéaires. Oefv. K. Sv. Vet. Ak. Förhandl. 1893, p. 677—691. Auch Wiedem. Ann. **52**. p. 119—131 (1894).

2) W. Sutherland, The cause of the structure of spectra. Phil. Mag. (6) **2**. p. 245—274 (1901).

3) Lord Rayleigh, Phil. Mag. (5) **44**. p. 356—362 (1897). Siehe § 479 dieses Bandes

Dann wird die Gruppe der Alcalien untersucht und gefunden, dass wenn man 19.5 mit 1, 3, 12, 28 multiplicirt, und 2 subtrahirt, sich die ν angenähert ergeben. Die Zahlen 1, 3, 12, 28 sind nun die ersten Werthe des Ausdruckes

$$1 - \frac{3}{2}n + \frac{7}{2}n^2,$$

wenn man für n die Reihe der ganzen Zahlen einsetzt. Daraus folgt das Gesetz: die ν oder ν_1 oder ν_2 in jeder Gruppe verwandter Elemente ergeben sich aus dem Ausdruck

$$\nu = \alpha\left(1 - \frac{3}{2}n + \frac{7}{2}n^2\right) + \beta,$$

wo α und β zwei für die betreffende Gruppe characteristische Constante sind. Ihre Grösse findet Sutherland

	Alcal. ν	Alc.Erden ν_1	Zn ν_1	Cu ν	Ga ν	O ν_1
α	19.6	31	386.2	325	633	3.7
β	−2	+10	0	−83	+191	0

Hier bedeutet Zn in leicht ersichtlicher Weise Zn, Cd, Hg, ebenso Cu: Cu, Ag, Au, endlich Ga: Ga, In, Tl. Dabei ist zubemerken, dass die Serien des Ga gar nicht bekannt, sondern nur von Rydberg theoretisch berechnet sind. — In der folgenden Tabelle sind die danach berechneten mit den gefundenen Werthen verglichen, wobei die richtigen Werthe von ν oder ν_1 aus den zweiten Nebenserien genommen sind:

	berech.	beob.		berech.	beob.		berech.	beob.
Na	17.6	17	Cu	242	249	Mg	41	41
K	56.8	57	Ag	892	921	Ca	103	106
Rb	233.2	234	Au	3817	3817	Sr	382	394
Cs	546.8	552						
	berech.	**beob.**		**berech.**	**beob.**		**berech.**	**beob.**
Zn	389	389				O	3.7	3.7
Cd	1167	1171	In	2090	2213	S	11.1	18.2
Hg	4668	4633	Tl	7787	7795	Se	44.4	103.7

Wir haben hier 18 Zahlen berechnet und beobachtet; davon müssen mindestens 5 übereinstimmen, welche zur Berechnung der Constanten benutzt sind, da ich Ga als zu hypothetisch nicht führe. Es bleiben 13 Fälle, in welchen Rechnung und Beobachtung stimmen sollten. Vergleicht man aber die Zahlen, so findet man, dass allenfalls für die Alcalien das Gesetz stimmt, da die Messungen an Cs wenig genau sind. In den 10 übrigen Fällen dagegen passt die Regel nicht, die Differenzen zwischen Rechnung und Beobachtung sind durchweg grösser, zum Theil sehr erheblich, als der mögliche Beobachtungsfehler. Wenn also Sutherland meint, seine Rechnung werde durch die Erfahrung bestätigt, so hat er offenbar eine sehr falsche Vorstellung von der Genauigkeit spectroscopischer Messungen.

Ein merkwürdiges Verfahren schlägt er bei der Gruppe des O, S, Se ein, wo seine Regel absolut nicht passt, wie die Zahlen zeigen, wo er aber doch eine Uebereinstimmung herausconstruirt. Die für die ν_2 von S und Se berechneten Werthe stimmen nämlich nahe überein mit den für ν_1 gefundenen Werthen; was das aber für eine Bedeutung haben soll, kann ich nicht einsehen, man kann doch nur entweder die ν_1 oder die ν_2 mit einander vergleichen. — Uebrigens giebt Sutherland selbst an, dass für die ν_2 der übrigen Gruppen sein Gesetz nicht mehr gelte.

Trotzdem also das Gesetz offenbar gar keine Berechtigung hat, bleibt doch eine gewisse Annäherung bestehen, und es drängt sich dem Leser leicht ein unbestimmtes Gefühl auf, es könne doch etwas daran sein. Allein ich glaube, die Thatsache, dass die ν einen analogen Gang verfolgen, liegt nur daran, dass die Atomgewichte nicht nach Belieben veränderlich sind, sondern, wie es in dem periodischen System zum Ausdruck kommt, gesetzmässig, wenn auch nach unbekanntem Gesetze.

Sutherland macht in der gleichen Abhandlung auch Betrachtungen über Beziehungen zwischen den Grössen μ der Rydbergschen Formel. Dieselben wollen nach meiner Meinung noch weniger besagen, da sie sich nur auf die Gruppe der Alcalien beziehen. Für eine Reihe von 5 Zahlen aber ist es leicht, beliebige Gesetze aufzustellen, vollends, wenn man sich noch einige Freiheit in Bezug auf die Zahlen gestattet.

FÜNFTER ABSCHNITT.

Theoretische Untersuchungen.

469. Nachdem ich in den vorhergehenden Abschnitten in grosser Ausführlichkeit die bisher beobachteten Thatsachen für Gesetzmässigkeit in den Spectren gegeben habe, würde die Aufgabe an uns herantreten, sie theoretisch zu verwerthen und zusammen zu fassen, um damit das Ziel aller dieser Untersuchungen zu erreichen, nämlich Aufschluss über Vorgänge in den Moleceln und die dabei in Wirkung tretenden Kräfte zu erhalten. Diese Aufgabe zu lösen, ist aber bisher noch nicht gelungen; vielleicht wird die Electronentheorie darin glücklicher sein, als die elastischen Theorien.

Es liegen indessen eine ganze Anzahl theoretischer Untersuchungen vor, welche den Zweck haben, die Aufgabe zu lösen oder wenigstens einen Theil der Beobachtungen zu erklären, und diese Versuche sollen im Folgenden besprochen werden. Man kann diese Versuche in zwei Klassen theilen: solche, welche wirklich beobachtete spectrale Gesetzmässigkeiten zu erklären suchen, und solche, welche elastischer Schwingungen fähige Körper darauf hin untersuchen, ob sie Reihen von Linien geben können, die wie die Spectrallinien etwa einer Serie angeordnet sind. Ich will zuerst die erste Klasse von Arbeiten besprechen.

Stoney[1]) ist wohl der erste, der sich solche Fragen ernstlich vorgelegt hat. Er geht von der Annahme aus, dass die Linien durch irgend eine periodische Bewegung im Molecel entstehen; dieselbe müsse dann nach dem Fourierschen Theorem in Partialbewegungen zerlegbar sein, wir müssten also in jedem Spectrum eine Reihe harmonischer Obertöne erhalten, von denen freilich viele auch die Intensität 0 haben können. Dass die Spectra nicht nur eine solche Reihe enthalten, sondern so regellos aussehen, liege an dem Umstande, dass eine grosse Anzahl verschiedener emittirender Theilchen vorhanden sei.

Die Annahme von harmonischen Obertönen ist nun auf spectralem Gebiet gründlich gescheitert, und Stoney[2]) modificirt daher seine Annahmen sehr wesentlich. In einer umfangreichen Abhandlung führt er Folgendes aus: Wir betrachten ein Molecel, von welchem ein Punkt, der auf den Aether wirken kann, durch den letzten Zusammenstoss in Bewegung gesetzt worden ist. Wenn auf dies Theilchen keine äusseren Kräfte wirken würden, so würde es eine bestimmte Bahn durchlaufen, welche wir die Hauptbahn nennen wollen. Aber sie wird durch äussere Kräfte allmählich verschoben und auch in ihrer Gestalt geändert; diese Aenderungen werden langsam continuirlich erfolgen, wenn die Kräfte klein sind. Welches auch die Hauptbahn sein mag, immer lässt sie sich zerlegen in eine Anzahl von Partialschwingungen, welche im Allgemeinen elliptisch sind, in besonderen Fällen kreisförmig oder gradlinig.

Die eintretenden Störungen vergleicht nun Stoney mit denen, welche im Planetensystem bekannt sind; danach können wir ihre Wirkungen ohne Weiteres angeben. Sie bestehen in: 1. einer Apsisbewegung der elliptischen Bahn in ihrer Ebene; 2. einer Präcessionsbewegung der Knotenlinie, in welcher diese Ebene die invariable Ebene schneidet; 3. einer periodischen Aenderung des Winkels zwischen diesen Ebenen; 4. einer periodischen Aenderung des Axenverhältnisses der elliptischen Partialbewegungen. Endlich kann ausser diesen Aenderungen von grosser Periode noch eine Nutations-artige von kurzer Periode vorhanden sein.

Stoney untersucht ausführlich, wie diese Aenderungen das Spectrum beeinflussen. 1. Eine Verschiebung der Axe spaltet die Ellipse in zwei kreisförmige Bewegungen. Dadurch wird die einfache Linie, welche der Ellipse entspricht, mit der Schwingungszahl m, zerlegt in zwei Linien mit den Schwingungszahlen $m - n$ und $m + n$; davon kann die eine oder die andere stärker sein, je nachdem die Axe in derselben Richtung rotirt, wie die Bewegung der Ellipse verläuft, oder umgekehrt. Sie können auch beide die gleiche Intensität haben, wenn die Bewegung gradlinig ist, oder die Intensität der einen ist 0, wenn die Partialbewegung kreisförmig war.

1) G. J. Stoney, On the cause of the interrupted spectra of gases. Rep. Brit. Ass. 1870, Not. & Abstr. 41—43 (1870); Phil. Mag. (4) 41. p. 291—296 (1871).

2) G. J. Stoney, On the cause of double lines and of equidistant satellites in the spectra of gases. Dublin Trans. (2) 4. p. 563—608 (1891).

2. Wenn noch eine Apsisbewegung hinzukommt, so zerfällt jede der eben besprochenen zwei Linien in drei mit den Schwingungszahlen $m + n + k$, $m + n$, $m + n - k$ und $m - n + k$, $m - n$, $m - n - k$, wovon aber verschiedene auch fehlen können. Immer hat von den drei zusammenliegenden Linien die mittlere auch mittlere Intensität.

3. Wenn die Ellipse ihre Gestalt ändert, so kann sie sich nach einer Linie hin ändern oder nach einem Kreise. Im ersten Falle entstehen für jede Linie zwei gleich starke mit den Schwingungszahlen $m + e$ und $m - e$. Im zweiten Falle kommen zu der alten Linie zwei Satelliten mit denselben Schwingungszahlen hinzu. — Wenn die Ellipse sich periodisch ausdehnt und contrahirt, so erzeugt das auch zwei Linien von gleicher Intensität.

4. Wenn der Winkel zwischen der Ebene der Ellipse und der invariablen Ebene sich periodisch ändert, so entstehen dadurch verbreiterte (winged) Linien; wenn endlich 5. Nutations-artige Wirkungen von kürzerer Periode vorhanden sind, werden die Linien diffus.

Nachdem Stoney dann ausgeführt hat, dass an den Betrachtungen nichts geändert werde, wenn man annehme, es bewege sich ein Electron, — und diesen Theil der Abhandlung habe ich schon an anderer Stelle zu erwähnen gehabt, — sagt er, die Betrachtungen lassen sich wesentlich verallgemeinern. Fouriers Theorem gestatte jede noch so complicirte Bewegung, wenn sie in einer graden Linie erfolge, in eine Reihe von harmonischen Obertönen zu zerlegen, und für jeden gelten die bisherigen Betrachtungen. Für den allgemeineren Fall stellt nun Stoney die Sätze auf: Jede Bewegung eines Punktes in einer Ebene kann betrachtet werden als die Coexistenz und Superposition einer endlichen Anzahl pendelartiger elliptischer Bewegungen. — Jede Bewegung eines Punktes im Raume kann betrachtet werden als die Coexistenz und Superposition einer endlichen Anzahl pendelartiger elliptischer Bewegungen in verschiedenen Ebenen.

Stoney wendet zum Schluss diese Betrachtungen auf das Spectrum des Na an; er schliesst, jede Serie von Paaren sei durch die Bewegung eines Electrons hervorgebracht, welches eine ebene Curve durchlaufen müsse; die Hauptbahn erfahre eine Störung der Apsis, keine Formänderung; die elliptischen Partialbewegungen werden alle in derselben Richtung durchlaufen, entgegengesetzt der Bewegung der Apsis; es sind keine Präcessionsbewegungen vorhanden u. s. w. [1])

Gegen die hier vertretene Anschauung, dass sich jede beliebige Bewegung nach dem Fourierschen Theorem zerlegen lasse, ist von Runge [2]) ein, wie mir scheint, berechtigter Widerspruch erhoben worden.

1) Eine weitere Behandlung des Na-Spectrums giebt Stoney in der schon früher besprochenen Abhandlung: Phil. Mag. (5) **33**. p. 503—516 (1892).

2) Siehe die Bemerkungen von C. Runge: On the line spectra of the elements. Nat. **45**. p. 607—608 (1892), Nat. **46**. p. 100, 200, 247 (1892); G. J. Stoney, On the line spectra of the elements. Nat. **46**. p. 29, 126, 222, 268—269 (1892). Siehe auch: Th. Preston, On the general extension of Fourier's theorem. Phil. Mag. (5) **43**. p. 281—285 (1897).

Bei der Prüfung seiner Resultate am Natriumspectrum geht Stoney nur auf die einzelnen Paare ein, gar nicht auf ihre gegenseitige Lage; hier erweist sich die Theorie eben als ganz unrichtig, die einzelnen Glieder einer Serie sind nicht harmonische Obertöne. So kann man die Stoneysche Abhandlung im Wesentlichen als einen Versuch betrachten, die Doppellinien, oder die Paare mit constanter Schwingungsdifferenz durch Störungen der Hauptbahn zu erklären. Dass ich diese Theorie nicht für richtig halte, vielmehr der Meinung bin, dass wir nicht eine Serie von Paaren, sondern zwei congruente Serien von einzelnen Linien haben, ist aus dem früher Gesagten ersichtlich.

470. Einen ganz anderen Versuch zur Erklärung der Paare macht Julius[1]. In einer Abhandlung, welche eine vortreffliche Zusammenstellung aller auf diesem Gebiete gemachten Versuche bringt, stellt er die Hypothese auf, es handle sich um Combinationstöne, eine in der That sehr bestechend aussehende Annahme. Er entwickelt die Theorie derselben an der Hand des bekannten acustischen Werkes von Lord Rayleigh und geht dann an die Prüfung. In ihr liegt einerseits der schwache Punkt der Abhandlung, andererseits ein besonderes Verdienst, — und in diesem Sinne habe ich die Arbeit schon früher zu erwähnen gehabt (§ 411). Zu der Zeit, als Julius die Arbeit schrieb, war es noch nicht bekannt, dass in allen Serienspectren zahlreiche Paare mit gleicher Schwingungsdifferenz vorkommen. Julius berechnet mit Wahrscheinlichkeitsrechnung, wie viele Paare man bei völlig willkürlicher Vertheilung der Linien erwarten müsste, und vergleicht sie mit den von ihm in einigen Spectren gefundenen Paaren. Da zeigt sich denn überall, dass viel mehr Paare vorhanden sind, als zu erwarten wären, und Julius schliesst auf eine Bestätigung seiner Theorie.

Es ist aber klar, dass auf diesem Wege keine Bestätigung erhalten werden kann: der Nachweis von Paaren sagt gar nichts über ihren Ursprung, man kann in ihm ebensogut eine Bestätigung der Stoneyschen Theorie sehen, oder irgend einer anderen, welche zu Paaren führt. Man kann die Theorie vielmehr nur auf dem entgegengesetzten Wege prüfen, indem man von einigen bekannten möglichst starken Linien in einem Spectrum ausgeht, für sie Combinationstöne berechnet und nachsieht, ob sie vorhanden sind. Diesen Weg hat Ames[2] eingeschlagen, mit dem Erfolge, dass sich die berechneten Wellenlängen nicht finden. Uebrigens wird heute, nachdem der Bau der Serienspectra aufgeklärt ist, wohl niemand mehr an Combinationsschwingungen denken.

---

1) V. A. Julius, Over de lineaire spectra der elementen, en over de dubbellijnen in de spectra van Natrium, Magnesium en Aluminium. Natuurk. Verh. K. Ak. v. Wet. te Amsterdam **26**. (1888), auch Ann. de l'éc. polyt. de Delft **5**. p. 1—117, 118—128 (1889).

2) J. S. Ames, On relations between the lines of various spectra, with special reference to those of cadmium and zinc, and a redetermination of their wave-lengths. Phil. Mag. (5) **30**. p. 33—48 (1890).

471. Ueber eine aus ungefähr derselben Zeit stammende Untersuchung von Kövesligethy[1]) will ich mit wenigen Worten fortgehen, da sie mir ganz werthlos erscheint. Mit einem ungeheuren Aufwand, — ich möchte fast sagen, Missbrauch, — von mathematischen Rechnungen behandelt der Autor zunächst das continuirliche Spectrum, um sich dann auch mit den discontinuirlichen zu beschäftigen. Die Resultate sind, kritisch geprüft, gleich Null, sie beschränken sich im Wesentlichen darauf, dass der Verfasser von der selbstverständlichen Annahme ausgeht, die Bewegungen der emittirenden Theilchen seien abhängig von den Kräften zwischen ihnen, welche Annahme denn auch im Endresultat zum Vorschein kommt. Im Uebrigen werden überall eine Menge der kühnsten und unklarsten Schlüsse gezogen, die mir oft gar keinen Sinn zu haben scheinen. Aehnlich urtheilt auch Julius. Recht characteristisch für das Werk ist auch, dass der Autor von den Grünwaldschen Arbeiten sehr erfreut ist, und sie als eine Bestätigung seiner Resultate auffasst.

472. Einen weiteren Versuch zu einer Erklärung der gesetzmässigen Structur der Spectra macht Jaumann[2]) in einer auch schon früher erwähnten Abhandlung. Er will in derselben die Verbreiterung der Spectrallinien durch gedämpfte Schwingungen erklären. Daran knüpft er folgende Betrachtung:

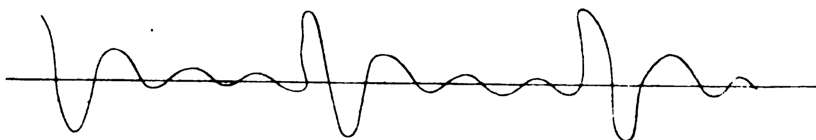


Fig. 47.

wenn trotz der Dämpfung das Leuchten fortdauert, so muss die Schwingung von Zeit zu Zeit von Neuem excitirt werden. Geschieht dies periodisch, so erhalten wir eine Bewegung, wie sie etwa durch Fig. 47 dargestellt ist. Da sie periodisch ist, kann sie nach Fourier zerlegt werden in Sinusschwingungen, deren Perioden ganzzahlige Vielfache der Excitationsperiode sind. Die Excitationszahl pro Secunde ist viel kleiner als die Schwingungszahl des emittirenden Theilchens. Daher erhalten wir im Spectrum eine grosse Zahl äquidistanter Linien; die Differenz der Schwingungszahlen zweier ist gleich der Excitationszahl. Je kleiner diese Zahl ist, je vollständiger die emittirende Schwingung zwischen zwei Excitationen abklingt, desto enger liegen die Linien zusammen, desto mehr wird das Spectrum ein continuirliches. Bei grösseren Excitationszahlen aber wird das Spectrum discontinuirlich, es entsteht eine Spectralbande, resp. eine Serie.

Nach Deslandres werden die Linien einer Bande dargestellt durch

$$n = a \pm bk^2,$$

---

1) R. v. Kövesligethy, Grundzüge einer theoretischen Spectralanalyse. Halle bei Schmidt 1890. 8°, 237 pp.

2) G. Jaumann, Zur Kenntniss des Ablaufs der Lichtemission. Wien. Ber. **103b**, II. p. 317—326 (1894), auch Wied. Ann. **53**. p. 832—840 (1894), Astrophys. J. **2**. p. 215—223 (1895).

wo k ganze Zahlen durchläuft. Die Schwingungsdifferenzen sind also ganzzahlige Vielfache von b, und dies ist daher die Excitationszahl. Die ganze Bande soll emittirt werden durch eine einfache, gedämpfte, periodisch excitirte Sinusschwingung.

Jaumann bemerkt dann noch, dass die einseitige Verbreiterung vieler Linien, und ebenso das Laufen der Bande nur nach einer Seite, — welche Erscheinung zu der vorgetragenen Theorie ja gar nicht passt, — entstehen durch Superposition mehrerer Linien oder Banden. Dann vergleicht er die Formeln von Balmer und von Kayser und Runge mit der von Deslandres, sagt, sie seien zwar in erster Annäherung gleich, wenn man die Serien vom Ende an zähle, aber die Verschiedenheit zeige doch, dass die Formel von Deslandres nicht streng richtig sei, dass somit die Excitation nicht streng periodisch sei. „Da aber doch eine grosse Gesetzmässigkeit der Excitation vorhanden sein muss, um die Streifung nach dem Gesetze von Kayser und Runge zu bewirken, so drängt sich mir die Vermuthung auf, dass die Excitation nicht durch periodische Anstösse, sondern durch den continuirlichen Einfluss einer excitirenden Schwingung bewirkt wird, welche fast periodisch ist, aber deshalb nicht völlig periodisch, weil sie selbst gedämpft ist.“ In diesem Falle müsse sie selbst wieder excitirt werden, und wenn das periodisch geschehe, entstehe eine Serie von Banden.

Gegen die Anwendbarkeit dieser Betrachtungen auf die experimentellen Ergebnisse lässt sich manches sagen, mir scheinen sie unmöglich. Statt einer Unzahl äquidistanter Linien bekommen wir in den Banden ganz anders construirte Gebilde, die man nur willkürlich mit jenen in Parallele stellen kann. Dass dabei vor Allem die Kante Schwierigkeiten macht, hat auch Jaumann bemerkt, aber sein Versuch sie zu beseitigen, scheint mir ganz verfehlt. Wenn er endlich die Banden auf eine Stufe mit den Serien stellt, wie es auch von anderen vielfach geschehen ist, so halte ich auch das für falsch. Ich werde darauf noch zurückkommen.

473. Larmor[1]) knüpft an eine Erklärung des Zeemann-Effectes, bei welchem ja durch den Einfluss eines magnetischen Feldes Linien unter Umständen in Paare verwandelt werden, die Bemerkung, dass vielleicht die in so vielen Spectren beobachteten Paare von einer gegenseitigen Einwirkung eines positiven und negativen Electrons herrühre. Analoge Theorien von Galitzin und Mebius, die das Atom als Hertzschen Resonator auffassen, sind schon früher[2]) erwähnt.

Eine Arbeit von Herschel[3]) ist mir nur durch das Referat von Crew[4])

---

1) J. Larmor, On the theory of the magnetic influence on spectra. Phil. Mag. (5) **44**. p. 503—542 (1897).

2) Siehe § 149.

3) A. S. Herschel, On a relation between the spectrum of hydrogen and acoustics. The Observatory, June 1896*.

4) H. Crew, Astrophys. J. **7**. p. 154—155 (1898).

bekannt. Herschel stellt eine scheinbare Analogie mit der Balmerschen Formel her; wenn eine offene Pfeife ihren m-ten Oberton giebt, und man bläst durch die Pfeife, so wird die Resonanz für diesen Ton vernichtet. Hat der Wind eine Geschwindigkeit von $\frac{n}{m}$ der Schallgeschwindigkeit, so wird die Schwingungszahl zu dem m-ten Oberton in einer Beziehung stehen, welche durch die Gleichung gegeben ist: $\frac{1}{\lambda} = A\left(1 - \frac{n^2}{m^2}\right)$. Hat daher der Wind $\frac{2}{m}$ der Schallgeschwindigkeit, so ist $\frac{1}{\lambda} = A\left(1 - \frac{4}{m^2}\right)$. So haben wir einen Ausdruck, der äusserlich der Balmerschen Formel identisch ist, in Wahrheit aber gar nichts mit ihr gemein hat, da A keine Constante ist. Herschel denkt sich dann einen Wirbelring aus lauter einzelnen Hohlringen gebildet, die von einem Aetherstrom mit $\frac{2}{m}$ der Lichtgeschwindigkeit durchflossen werden. Wenn nun jeder Ring von den andern verschieden ist, und wenn jeder nur einen harmonischen Oberton geben kann, so würde der Wirbelring die Wasserstoffserie erzeugen können. Ich verstehe nicht, was dieses complicirte System bedeuten soll. Da würde man doch einfacher sagen: ich nehme an, dass die Atomtheile des Wasserstoffs jeder nur eine der bekannten Wasserstofflinien emittirt, dann habe ich ein Atom, was die bekannte Serie giebt. Aber damit ist freilich nichts gewonnen.

Nicht werthvoller erscheint mir eine zweite Bemerkung von Herschel[1]; das Gesetz von Rydberg[2]) über den Zusammenhang zwischen der Haupt- und der zweiten Nebenserie lege den Gedanken an Differenztöne nahe. Für die Balmersche Formel: $n = \frac{1}{\lambda} = A\left[1 - \left(\frac{2}{m}\right)^2\right]$ ergebe sich als erstes Glied: $n_1 = A\left[1 - \left(\frac{2}{3}\right)^2\right]$. Wenn dies mit den folgenden Differenztöne gebe, so wäre deren Reihe dargestellt durch:

$$n' = A\left[1 - \left(\frac{2}{m}\right)^2\right] - A\left[1 - \left(\frac{2}{3}\right)^2\right] = \left(\frac{2}{3}\right)^2 A\left[1 - \left(\frac{3}{m}\right)^2\right].$$

Das Endglied dieser Reihe: $\left(\frac{2}{3}\right)^2 A$ oder $A - A\left[1 - \left(\frac{2}{3}\right)^2\right]$ ist gleich der Differenz des Endgliedes der Hauptserie und ihres ersten Gliedes, d. h. diese Reihe entspräche in Bezug auf ihre Endglieder dem Rydbergschen Gesetz. Da aber die übrigen Glieder der Reihe nicht den beobachteten Werthen entsprechen, wie Herschel selbst sagt, so passt eben die Betrachtung nicht, es handelt sich nicht um Differenztöne.

474. Ich habe endlich noch zwei neueste Arbeiten zu erwähnen, die ich

1) A. S. Herschel, The Rydberg-Schuster law of elementary spectra. Nat. 55. p. 271 (1897).

2) Siehe § 441.

schon an anderer Stelle angeführt habe. Jeans[1]) steht auf dem Boden der Electronentheorie, nach welcher die Molecüle aus positiven und negativen Theilchen bestehen. Er gelangt zu der Annahme, ein Molecel müsse aus concentrischen Schichten abwechselnd positiver und negativer Electronen bestehen, wobei wahrscheinlich die äusserste Schicht stets negativ ist. Er berechnet nun die Bewegungen in einem solchen System. Ich kann nicht daran denken, die Rechnungen hier im Auszug wiederzugeben, sondern muss mich damit begnügen, einige Resultate kurz zu recapituliren. Es sind zwei Arten von Schwingungen möglich, deren jede Linienserien mit ∞ vielen Gliedern erzeugt. Jede Serie läuft an einer bestimmten Stelle im Spectrum aus; die Zahl der vorhandenen Serien in einem Spectrum ist gleich der doppelten Anzahl der Schalen, aus denen das Molecel besteht. — Jeans vergleicht die beiden Arten von Serien mit den Haupt- und Nebenserien, deren jede ja aus mehreren Linienserien besteht.

Es wird abzuwarten sein, ob diese Vorstellung nun bei bestimmten Annahmen im Stande ist, den wirklich beobachteten Bau irgend eines Spectrums nicht nur in diesen allgemeinsten Umrissen, sondern mehr im Detail darzustellen, ob man zum Beispiel das vollständige Wasserstoffspectrum ableiten kann mit auch sonst wahrscheinlichen Annahmen über die Zahl der Schichten seines Atoms, der Zahl, Grösse und Abstände der Electronen. Wenn das gelingen sollte, so hätte Jeans uns ein gewaltiges Stück weiter gebracht.

475. Die zweite Arbeit ist von Sutherland veröffentlicht, und einzelne Theile derselben habe ich bereits als verfehlt bezeichnet, und wie ich hoffe, diese Bezeichnung gerechtfertigt. Nicht viel anders lautet mein Urtheil über den Hauptttheil der Arbeit. Sutherland[2]) geht von der Ansicht aus, das Atom bestehe aus ponderabler Masse, um welche ein positives und negatives Electron rotiren mit verschiedener Geschwindigkeit. Das ponderable Atom ist incompressibel, aber elastisch. Auf ihm laufen zwei Wellen in entgegengesetzter Richtung mit verschiedener Geschwindigkeit herum. Sie erzeugen stehende Schwingungen, deren Knotenpunkte um einen aliquoten Theil des Umfangs von einander entfernt sind, so dass eine Reihe von Schwingungen entsteht, welche er Untertöne nennt.

Die rotirenden Electronen sollen nun von Zeit zu Zeit das Atom berühren, nach je 1, 2, 3 ... Umläufen, oder noch $\frac{3}{2}, \frac{6}{2}, \frac{8}{2}$ ... oder nach $\frac{5}{4}$, $\frac{10}{4}$ .. u. s. w. Dabei erhalten sie Energie, am meisten, wenn sie jedesmal einen Knoten treffen. Da die negativen Electronen sich anders bewegen, als die positiven, so entsteht eine relative Bewegung beider und diese ist die Ursache des emittirten Lichtes.

1) J. H. Jeans, The mechanism of radiation. Proc. Phys. Soc. **17**. (Juni 1901)*, auch Phil. Mag. (6) **2**. p. 421—455 (1901).

2) W. Sutherland. The cause of the structure of spectra. Phil. Mag. (6) **2**. p. 245—274 (1901).

Diese Hypothesen werden nun mit beobachteten Spectren, mit der Balmerschen und Rydbergschen Formel in eigenthümlichster Weise verknüpft, wobei der Verfasser überall eine grossartige Verachtung der wirklich beobachteten Zahlen zeigt, sie für wahrscheinlich ungenau erklärt oder ändert, bis sie zu seinen Speculationen mehr oder weniger passen. Meist passen aber ausschliesslich die Alcalien; ich will dafür nur ein Beispiel anführen. Er berechnet, — mit welcher Berechtigung, sei hier nicht erörtert, — „die relativen Schwingungszahlen a der freien Schwingungen des Aethers der Atome", und vergleicht sie mit der Schwingungszahl des Endes der Serien. Die Tabelle lautet für die Alcalien:

	Li	Na	K	Rb	Cs
a	0.273	0.313	0.262	0.218	0.211
n_0	28600	24490	21966	20861	19721

Die Zahlen von n_0 sind nach der Rydbergschen Formel gewonnen, weichen also etwas von den in § 467 gegebenen ab. Er findet, die Zahlen seien einander proportional, und daraus wird folgender Schluss gezogen: „We must regard the parallelism as significant. It means that though the velocities of light through the atoms, that cause the frequencies in the first row, are 105 times those causing n_0, the former are nearly proportional to the latter. For other metals the corresponding comparison is as follows:

	Mg	Ca	Sr	Ba	Zn	Cd
a	0.250	0.221	0.200	0.201	0.286	0.200
n_0	39750	33890	30860	24860	42880	40660

Here the parallelism is not so close, but under the circumstance it is close enough to have significance".

Ich würde nach solchen Zahlen sagen, es ist gar kein Parallelismus vorhanden, und der vorher gezogene Schluss war also falsch.

476. Ich komme nun zu der zweiten Art theoretischer Betrachtungen, welche die möglichen Schwingungen verschiedener Körper oder Körpersysteme untersucht, mit der Absicht Analogien zwischen ihnen und den Linienserien oder sonstigen Gesetzmässigkeiten bei den Spectrallinien zu finden.

Die erste derartige Bemerkung finde ich bei Cornu[1]). Er sagt, das Suchen nach harmonischen Obertönen sei falsch, da das doch nur ein relativ seltener Fall sei. Für einen Cylinder, dessen Querschnitt nicht klein gegen seine Länge sei, würden die möglichen Schwingungszahlen n gegeben durch die Gleichung:

$$\frac{e^{+k\sqrt{n}} - e^{-k\sqrt{n}}}{2} \cos k\sqrt{n} \pm 1 = 0$$

„Les valeurs de ces racines, qui ne sont pas sans analogies avec les intervalles de certaines raies spectrales, approchent indéfiniment de la série plus simple

1) A. Cornu, Sur les raies spontanément renversables et l'analogie de leurs lois de répartition et d'intensité avec celles des raies de l'hydrogène. C. R. **100**. p. 1181—1188 (1885).

$$k \sqrt{n} = (2\,i \pm 1) \cdot \frac{\pi}{2}$$

lorsque l'ordre i grandit suffisamment".

Ich weiss nicht, welchen Fall Cornu dabei im Sinne hat.

Loschmidt[1]) behandelt die möglichen Schwingungen einer Hohlkugel mit der ausgesprochenen Absicht, nach Analogien mit Spectralerscheinungen zu suchen. Er denkt dabei wahrscheinlich an eine kugelförmige Aetherhülle um das Atom. Die möglichen Schwingungen sind rein radiale, rein tangentiale, oder Combinationen beider. Ich sehe nicht, dass die Formeln irgendwo Anwendung finden könnten.

Fitzgerald[2]) macht folgende Bemerkung: In einem schwingenden System, dessen Bewegung sehr einfach zu beschreiben ist, kann doch ein sehr complicirtes System von Schwingungen entstehen. „Eine endliche Reihe getrennter Spectrallinien kann hervorgebracht werden durch die Annahme, dass der endliche schwingende Körper sich durch stehende Schwingungen in Knoten und Bäuche theilt. Hat der Körper solche Structur, dass wie in einer Luftsäule die Fortpflanzungsgeschwindigkeit unabhängig von der Wellenlänge λ ist, so ist das System der Obertöne ein harmonisches. Wenn aber die Fortpflanzungsgeschwindigkeit eine Function der Wellenlänge ist, $V = f(\lambda)$, so ist leicht ersichtlich, dass die Schwingungszahl N, welche n Knoten auf die Länge L entspricht, ist $N = \frac{n}{L} f\left(\frac{L}{n}\right)$. Das tritt z. B. ein in einem tiefen Trog mit Wasser, wo V proportional zu $\sqrt{\lambda}$, also N proportional zu $\sqrt{n}$ ist.

Ein Beispiel mit einer bemerkenswerthen Beziehung zwischen Fortpflanzungsgeschwindigkeit und Wellenlänge bietet der Fall eines Systems von Magneten, deren Pole dicht an einander stossen, wenn sie abgelenkt werden um eine Strecke, die klein gegen den Abstand der Pole ist." Dann ergiebt sich: $V = 2\,N_0\,\lambda \cos \frac{\pi l}{\lambda}$. In einem endlichen System solcher Magnete würde sein: $N = 2\,N_0 \cos \frac{\pi n l}{L}$, was offenbar eine Reihe von Linien darstellt, die immer näher an einander rücken, also in einer „Kante" endigen, was bei den Spectren so characteristisch ist.

Als weiteres Beispiel für eine complicirte Beziehung zwischen V und λ führt Fitzgerald noch den Fall an, dass eine Reihe von Rädern durch Gummischnüre mit einander verbunden sind.

477. Ganz verwandte Betrachtungen stellt Schuster[3]) an. Er schlägt

1) G. Loschmidt, Schwingungszahlen einer elastischen Hohlkugel. Wien. Ber. **93**, II. p. 434—446 (1886). Siehe darüber und über einige ähnliche Betrachtungen auch V. A. Julius, Ann. éc. polyt. de Delft. **5**. p. 1—117 (1889). Siehe p. 36 u. ff.

2) G. F. Fitzgerald, Note on Prof. Ebert's estimate of the radiating power of an atom, with remarks on vibrating systems giving special series of overtones like those given out by some molecules. Rep. Brit. Ass. 1894, p. 689—690.

3) A. Schuster, On a new law connecting the periods of molecular vibrations. Nat. **55**. p. 200—201 (1896).

für die Perioden der Serienlinien den Namen „Ober-Perioden" (over-period) vor, da sie sich von den harmonischen dadurch unterscheiden, dass sie sich einer Grenze nähern. Wenn man sich in einem Stab eine Reihe von Theilchen denkt, so kann man sich die Frage vorlegen, ob es nicht möglich sei, zwischen ihnen solche Verbindungen herzustellen, dass sie solche Oberschwingungen geben, wie wir sie im Spectrum finden. Wenn alle Theilchen unabhängig von einander wären, so würden alle Oberperioden gleich sein; „es scheint nicht unmöglich, solche Verbindungen zu ersinnen, dass für die tieferen Oberschwingungen die Kräfte der Verbindungen die Schwingungszahl bestimmen, während für die höheren die Schwingungszahlen gleich denen der einzelnen Theilchen zu werden streben.

Von anderem Gesichtspunkte aus können wir sagen: wenn wir einen elastischen Stab finden könnten mit solchen elastischen Eigenschaften, dass die Beziehung zwischen der Fortpflanzungsgeschwindigkeit und der Wellenlänge gegeben ist durch

$$V = a\lambda - b\lambda^3,$$

so würde er frei schwingend eine Reihe von Tönen geben, deren relative Schwingungszahlen dieselben wären, wie die der leuchtenden Schwingungen, welche von einem Wasserstoffmolecel ausgesandt werden."

478. Einen umfangreichen Beitrag mit interessanten Resultaten liefert Koláček[1]). Ich kann mich gegenüber den weitläufigen Rechnungen nur auf eine ganz kurze Angabe der wichtigsten Ergebnisse beschränken.

Koláček behandelt die electromagnetischen Schwingungen in einer leitenden polarisationsfähigen Kugel, die im dielectrisch polarisirbaren Aether eingebettet ist. Er findet, dass die möglichen Schwingungen, als Spectrallinien aufgefasst, Serien von Doppellinien bilden, welche entweder constante oder abnehmende Schwingungsdifferenzen besitzen, also den Neben- oder Hauptserien der Alcalien entsprechen würden. „Diese Doppellinien haben ihren Ursprung in dem Umstande, dass die Dielectricitätsconstante der Atommaterie bedeutend grösser ist, als jene des umgebenden Aethers. Die Doublettencomponenten selbst sind verschiedenen Ursprungs, wenn man die physicalische Seite des Schwingungsvorganges ins Auge fasst; die eine entspricht Schwingungen, welche mit variabelen electrischen und invariabelen magnetischen Oberflächenentladungen verbunden sind; bei den andern Doublettencomponenten ist es umgekehrt. — Weiter lässt sich mit voller Schärfe nachweisen, dass die Curven der Schwingungszahlen einen Gang besitzen, welcher der bei fast allen Spectren brauchbaren Kayser-Rungeschen Formel vollkommen entspricht."

Es wäre noch zu erwähnen, dass Koláček meint, die Hauptserie rühre von einem anders gebauten Atomcomplex her, als die Nebenserien; die Masse des ersteren sei 1.61 mal kleiner, als die des letzteren.

---

1) F. Koláček, Ueber electrische Oscillationen in einer leitenden und polarisationsfähigen Kugel. Ein Beitrag zur Theorie der Spectra einfachster Beschaffenheit. Wiedem. Ann. 58. p. 271—310 (1896).

Gegenüber der scheinbar guten Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung ist aber doch hervorzuheben, dass sie nur scheinbar ist. Die Theorie sagt nämlich nicht aus, dass die Serien einer endlichen Grenze zustreben, sondern lässt sie bis in die Unendlichkeit fortlaufen. Allerdings nimmt die Schwingungsdifferenz zwischen folgenden Paaren auch nach der Theorie ab, und erreicht ein Minimum, aber um nach demselben wieder zu wachsen. Freilich kann man eine Serie nicht bis $n = \infty$ verfolgen, da die Linien unendlich schwach werden, und aus diesem Grunde sieht Koláček keinen Widerspruch zwischen Theorie und Erfahrung. Ich bin aber überzeugt, dass die Formeln auch bis $n = \infty$ ihre Bedeutung behalten, dass wirklich eine endliche Grenze existirt, jenseits deren keine Linien der Serien liegen. In diesem Sinne scheint mir der weite Verfolg der Wasserstoffserie durch Evershed wichtig und beweisend.

479. Lord Rayleigh[1]) betrachtet Wellen, die durch ein System von Körpern laufen, deren jeder mit seinen Nachbarn durch Kräfte verbunden ist. Die Körper sollen eine an den Enden offene Kette von m Gliedern bilden. Dann findet sich für die Schwingungszahlen die Gleichung

$$n = N \cos \frac{s}{2} \frac{\pi}{m},$$

wo N den grössten möglichen Werth von n bedeutet, s eine ganze Zahl. Ist m gross und s klein, so erhält man angenähert:

$$n = N \left(1 - \frac{s^2 \pi^5}{8 m^2} \right),$$

was eine Reihe von Schwingungszahlen repräsentirt, die sich bei abnehmendem s einer Grenze nähern.

Noch bessere Annäherung an die Formeln von Balmer

$$n = N (1 - 4 m^{-2})$$

und Kayser und Runge erhält man, wenn man s als constant und m als variabel betrachtet, d. h. wenn man annimmt, jede Linie einer Serie werde von einem anderen schwingenden System erzeugt. Setzt man z. B. $s = 2$ und für m : 3, 4, 5 . . ., so erhält man eine Reihe, die ähnlich der Wasserstoffserie ist, wenn auch noch wesentlich verschieden.

Aber Rayleigh bezweifelt, ob man überhaupt Analogien suchen dürfe zwischen einem strahlenden Körper und einem System, das mechanisch um eine Gleichgewichtslage schwingt; denn bei letzterem kommen in den Gleichungen die Quadrate der Schwingungszahlen vor, und nur in seltenen Fällen kann die Schwingungszahl selbst einfach ausgedrückt werden. Bei den Spectralerscheinungen dagegen scheint die Schwingungszahl in der ersten Potenz vorzukommen. Auch die Paare mit constanter Schwingungsdifferenz und das Rydberg-Schustersche Gesetz passen schlecht zu Ausdrücken mit dem Quadrat der Schwingungszahl.

---

1) Lord Rayleigh, On the propagation of waves along connected systems of similar bodies. Phil. Mag. (5) **44**. p. 356—362 (1897).

Das Vorkommen der ersten Potenz lässt viel eher an kinematische Beziehungen denken, als an dynamische.

Später führt Lord Rayleigh[1]) noch einen Fall an, wo eine unter bestimmten Bedingungen schwingende Saite Schwingungszahlen aussendet, die sich einer Grenze nähern.

480. Endlich sei auf einige Veröffentlichungen von Riecke[2]) hingewiesen. Er beabsichtigt einen schwingenden Körper zu berechnen, der eine der Serien zu emittiren vermag. Er sagt: „Handelt es sich bei den Serien um eine unendliche Zahl sich überlagernder Partialschwingungen, so reicht zu ihrer Erzeugung ein Molecül mit einer endlichen Zahl von Freiheitsgraden nicht aus; wir müssen dann annehmen, dass die Schwingungen von einem Gebilde herrühren, das nach einer Dimension stetig sich ausdehnt. Von diesem Gesichtspunkte aus ist im Folgenden der Versuch gemacht, zu einem anschaulichen Bilde für den Mechanismus der Serienschwingungen zu gelangen."

Riecke zeigt dann, dass die Grössen

$$u_1 = \sum_n A_n \sin n\varphi \sin 2\pi p t$$
$$u_2 = \sum_n A_n \sin n\varphi \cos 2\pi p t$$

partielle Lösungen einer Differentialgleichung 10. Ordnung sind, welche Serienschwingungen darstellt. Diese Gleichungen werden nun discutirt und gezeigt, dass sie sich deuten lassen als Schwingungen eines Kreisringes in zwei zu einander senkrechten Richtungen. Ich kann auf diese Discussion nicht näher eingehen. In einem Nachtrag[3]) werden die Gleichungen durch Zufügung von Gliedern, welche Beschleunigungen darstellen, noch modificirt; dann passt die Kayser-Rungesche Formel nur angenähert.

481. Zum Schluss noch ein paar Bemerkungen über das Verhältniss der Structur der Bandenspectra zu der der Linienspectra. Ames[4]) sagt, es scheine eine Beziehung zwischen beiden zu bestehen, indem ein Band als „Kopf" einer Serie betrachtet werden könne. Freilich könne ein Bandenspectrum nach Roth oder nach Violett hin laufen, während die Serien immer nach derselben Seite hin liefen; aber trotzdem sei es nützlich, zu zeigen, dass sie mathematisch verknüpft seien.

Balmers Gesetz, in etwas allgemeinerer Form laute

$$\frac{1}{\lambda} = a\left(1 + \frac{b}{e + m^2}\right) \text{ für } m = 0, 1, 2 \ldots$$

Substituiren wir hier $m = M - n$, für $n = 0, 1, 2 \ldots$, wo M viel grösser als n, so erhalten wir

---

1) Lord Rayleigh, On iso-periodic systems. Phil. Mag. (5) **46**. p. 567—569 (1898).

2) E. Riecke, Zur Dynamik der Serienschwingungen eines Linienspectrums. Phys. Zs. 1. p. 10 (1899). Zur Kinetik der Serienschwingungen eines Linienspectrums. Drudes Ann. 1. p. 399—413 (1900).

3) E. Riecke, Zur Dynamik der Serienschwingungen eines Linienspectrums. Phys. Zs. **2**. p. 107—108 (1900).

4) J. S. Ames, Phil. Mag. (5) **30**. p. 33—48 (1890), siehe p. 47.

$$\frac{1}{\lambda} = A + Bn + Cn^2 + \ldots$$

wo die Coefficienten schnell abnehmen. Diese Formel ist in der That der analytische Ausdruck dafür, dass für Linien nahe dem Kopfe einer Bande die zweiten Differenzen der Schwingungszahlen constant sind.

Ich habe schon früher erwähnt, dass auch Jaumann[1]) beide Arten von Spectren als gleichwerthig behandelt.

Das scheint mir unerlaubt; die Gesetze der Structur sind völlig von einander verschieden. Die Serie hat ihre Hauptschwingung in der ersten Linie von grösster Wellenlänge; je näher die Linien an einander rücken, desto schwächer werden sie, bis sie schliesslich verschwinden. Bei den Banden ist es grade umgekehrt. Aber der fundamentale Unterschied beruht in der Lagerung der Linien. Der „Kopf“ einer Serie ist aus ∞ vielen Linien gebildet, die Kante einer Bande aus einer endlichen Anzahl; die Kante einer Bande kann also nie als „Kopf“ einer Serie aufgefasst werden. So lange die Serie unvollständig beobachtet ist — und das wird sie immer sein, da der Kopf unendlich schwach ist — macht sie freilich den Eindruck einer Bande; aber die Aehnlichkeit verschwindet, sobald man sich die ∞ vielen Linien des Kopfes hinzugefügt denkt.

Auch Deslandres[2]) bespricht den Unterschied der Structur und macht vor allem noch darauf aufmerksam, dass nach seinen Untersuchungen ein Bandenspectrum mit einer Wiederholung von Bandengruppen von drei Parametern abhängt, die Serien nur von einem.

1) Siehe § 472.

2) H. Deslandres, Propriété fondamentale commune aux deux classes des spectres. Caractères distinctifs de chacune des classes. Variations périodiques à trois paramètres. C. R. **110**. p. 748—750 (1890).

KAPITEL IX.

SCHWINGUNGEN DES LICHTES IM MAGNETISCHEN FELDE.

Von Prof. C. **Runge** in Hannover.

ERSTER ABSCHNITT.

Historische Entwickelung.

482. Im Jahre 1845 entdeckte Faraday, dass linear polarisirtes Licht, welches ein durchsichtiges Medium durchläuft, im magnetischen Felde eine Aenderung erfährt.[1]) Wenn das Licht den Kraftlinien parallel ist, so wird die Polarisationsebene gedreht um einen Winkel, der mit der Feldstärke wächst und bei constanter Feldstärke der Dicke der durchsetzten Schicht proportional ist. Der Drehungssinn fand sich bei allen untersuchten Substanzen gleich dem einer Rechtsschraube, die sich in Richtung der Kraftlinien bewegt, gleichgültig, ob das Licht dieselbe oder die entgegengesetzte Richtung hat, wie die Kraftlinien.[2]) Der Drehungssinn stimmt also überein mit dem Drehungssinn des Stromes des Electromagneten um die Kraftlinien. Mit abnehmender Wellenlänge nimmt die Drehung im Allgemeinen rasch zu.

Es ist möglich, dass Faraday sich von dieser Einwirkung dieselbe Vorstellung gemacht hat, die später von W. Thomson (Lord Kelvin) und Clerk Maxwell[3]) ausgesprochen worden ist. Danach sollen um die Kraftlinien des magnetischen Feldes in der Richtung, in der die Ströme kreisen müssen, um das Feld zu erzeugen, wirbelnde moleculare Bewegungen vor sich gehen.[4]) Einen gradlinig polarisirten Lichtstrahl können wir uns nun in zwei circular polarisirte Strahlen zerlegt denken mit entgegengesetztem Drehungssinn. Durch die drehende Bewegung des Feldes würde der im gleichen Drehungssinn polarisirte Strahl beschleunigt, der andere verzögert werden. Dadurch würde, wenn die beiden Strahlen beim Austritt aus dem magnetischen Felde sich wieder zu gradlinig polarisirtem Lichte vereinigen, die Polarisa-

---

1) M. Faraday, On the magnetization of light and the illumination of magnetic lines of force. Phil. Trans. 43. p. 1—20 (1846). Experimental Researches ser. XIX, Nr. 2146—2242.

2) Erst viel später fand man Substanzen, für welche der Drehungssinn der entgegengesetzte ist.

3) W. Thomson, Dynamical illustrations of the magnetic and the helicoidal rotatory effects of transparent bodies on polarized light. Proc. Roy. Soc. 8. p. 150—158 (1856). — J. Clerk Maxwell, Treatise on Electricity and Magnetism. London 1873. Bd. 2. Art. 806 bis 831.

4) In den Experimental Researches erwähnt Faraday freilich diese Vorstellung nicht, sondern denkt sich die diamagnetische Substanz durch das Feld in einen Spannungszustand versetzt „mit einer Tendenz zu electrischen Strömen“, die in ferromagnetischen Substanzen wirklich zu Stande kommen und eben den inducirten Magnetismus hervorbringen.

tionsebene gegen ihre Anfangslage in dem beobachteten Sinne gedreht erscheinen. Durch diese Vorstellung geleitet mag Faraday vermuthet haben, dass auch auf die Schwingungen einer Lichtquelle ein Einfluss des magnetischen Feldes stattfindet in der Art, dass die Schwingungen in der einen Drehungsrichtung beschleunigt, in der andern verzögert werden.

Es sind seine Aufzeichnungen darüber erhalten, dass er im Jahre 1862 Versuche gemacht, den Einfluss nachzuweisen.[1]) Eine mit Salzen von Natrium, Lithium u. s. w. gespeiste Bunsenflamme wurde zwischen die Pole eines kräftigen Electromagneten gesetzt und das Spectrum der Flamme mit einem Steinheilschen Spectroscop untersucht. Doch konnte Faraday weder mit polarisirtem noch unpolarisirtem Lichte einen Einfluss entdecken. Die auflösende Kraft seines Prismensatzes war ohne Zweifel viel zu klein.

483. Im Jahre 1875 hat Tait denselben Gedanken in Bezug auf das Absorptionsspectrum eines Mediums auf das Deutlichste ausgesprochen. Er sagt[2]): „Die Erklärung der Faradayschen Rotation der Polarisationsebene in einem durchsichtigen diamagnetischen Körper verlangt, wie Thomson gezeigt hat, moleculare Rotation des lichtführenden Mediums. Der gradlinig polarisirte Lichtstrahl wird, während er das Medium durchsetzt, in zwei circular polarisirte Componenten zerlegt, von denen die eine mit dem Aether rotirt mit beschleunigter Schwingungsperiode, die andere gegen den Aether mit verzögerter Periode. Gesetzt nun das Medium absorbire nur eine bestimmte Wellenlänge, so müsste, wenn die magnetische Wirkung die Absorption nicht stört, das in dem einen Strahl absorbirte Licht eine kürzere, in dem anderen eine längere Schwingungsperiode haben als ohne magnetisches Feld. So würde aus der ursprünglich einfachen Absorptionslinie eine Doppellinie werden, deren Componenten weniger dunkel als die einfache Linie wären."

Hier haben wir die genaue Beschreibung dessen, was thatsächlich 22 Jahre später von Zeeman gesehen wurde. Tait selbst aber gelang die Beobachtung nicht, wahrscheinlich weil wie bei Faraday die auflösende Kraft seines Spectroscops zu gering war.

484. Zahlreich sind die Versuche, die sich auf die Beobachtung des Lichtes einer Geisslerschen Röhre im magnetischen Felde beziehen. Plücker[3]) hat zuerst sehr eingehende Untersuchungen darüber angestellt. Er bemerkt schon die Aenderung, die in der Intensität und in der Farbe des Lichtes durch das magnetische Feld hervorgerufen wird. Nach ihm haben Trève[4]), Ångström[5]),

---

1) Faradays life by Dr. Bence Jones, vol. II, p. 449 (1870).

2) P. G. Tait, Laboratory notes. Edinb. Proc. **9**. p. 118—120 (1878).

3) J. Plücker, Fortgesetzte Beobachtungen über die electrische Entladung durch gasverdünnte Räume. Pogg. Ann. **104**. p. 113—128 (1858). Siehe besonders § 58—59.

4) A. Trève, Action du magnétisme sur les gaz. C. R. **70**. p. 36—39 (1870).

5) A. J. Ångström, Sur les spectres des gaz simples. C. R. **73**. p. 369—375 (1871), auch Pogg. Ann. **144**. p. 300—307 (1871), Phil. Mag. (4) **42**. p. 395—399 (1871).

Daniel[1]), Secchi[2]), Chautard[3]), Aubel[4]) ähnliche Beobachtungen gemacht. Durch die magnetische Kraft werden die Bedingungen des Leuchtens geändert, der electrische Strom wird, wenn er nicht den Kraftlinien parallel ist, in einer Richtung quer zu ihnen abgedrängt. Dadurch ändert sich die Form der Lichtquelle; der Querschnitt des Stromes wird im Allgemeinen verkleinert und eine Wirkung erzielt, als ob er durch eine enge platte Capillare geführt würde. Der Widerstand wird dadurch vergrössert und die Temperatur gesteigert. Es kann dabei ein ganz anderes Spectrum hervorgerufen werden. Thénard[5]) berichtet auch über einen Versuch, bei dem ein electrischer Lichtbogen zwischen Silberelectroden im magnetischen Felde untersucht wurde. Bei grosser Feldstärke war der Lichtbogen klein und zugleich wurden die Linien im Spectrum viel zahlreicher. In all diesen Fällen handelt es sich aber nicht um eine Veränderung der Schwingungsperiode des Lichtes, die mit der Feldstärke continuirlich wächst; sondern um veränderte Bedingungen des Leuchtens, die unter Umständen den ganzen Character des Spectrums verändern, ähnlich wie eine eingeschaltete Funkenstrecke oder eingeschaltete Capacität oder Selbstinduction den Charakter des Spectrums verändern können.

485. Näher ist Fievez der Sache gekommen.[6]) Er brachte die Flamme eines Wasserstoff-Sauerstoff-Gebläses, die auf ein mit Natrium getränktes Stück Kohle gerichtet war, zwischen die Pole eines kräftigen Electromagneten und beschreibt, wie die beiden Natriumlinien, die ohne magnetisches Feld nicht sehr breit und nicht umgekehrt waren, beim Einschalten des Stromes sofort intensiver, länger und breiter wurden. Wenn die Linien ohne Feld schon verbreitert waren, so wurden sie im magnetischen Felde noch breiter und kehrten sich um. Das Gleiche beobachtete er bei der rothen Kaliumlinie, der rothen Lithiumlinie und der grünen Thalliumlinie. Bei flacheren Polschuhen, wo die ganze Natriumflamme sich zwischen ihnen befand, erfolgte bei den Natriumlinien, wenn sie ohne Feld breit und umgekehrt waren, beim Einschalten des Feldes eine doppelte Umkehrung. Auch die Absorption der Flammen hat Fievez im magnetischen Felde untersucht, indem er Sonnenlicht durch sie hindurchtreten liess. Er beobachtete ebenfalls eine Aenderung der Absorptionslinien beim Einschalten des magnetischen Feldes. Aus seinen

1) L. Daniel, Action du magnétisme sur les gaz raréfiés. C. R. **70**. p. 183—185 (1870).

2) A. Secchi, Sur les modifications apportées par le magnétisme dans la lumière émise par les gaz raréfiés. C. R. **70**. p. 431—433 (1870).

3) J. Chautard, Action exercée par un électro-aimant sur les spectres des gaz raréfiés, traversés par des décharges électriques. C. R. **79**. p. 1123—1124 (1874). — C. R. **80**. 1161—1164 (1874). — C. R. **81**. p. 75—77 (1875). — C. R. **82**. p. 272—274 (1876).

4) E. van Aubel, Action du magnétisme sur les spectres des gaz. J. d. phys. (2) **7**. p. 408—409 (1898).

5) P. Thénard, Remarques. C. R. **89**. p. 298—299 (1879); Observation. C. R. **91**. p. 387 (1880).

6) Ch. Fievez, Influence du magnétisme sur les caractères des lignes spectrales. Bull. de Belg. (3) **9**. p. 381—385 (1885); auch Rep. f. phys. Techn. **21**. p. 766—769 (1885). Siehe auch Bull. de Belg. (3) **12**. p. 30 (1886).

Angaben ist aber nicht deutlich zu erkennen, ob die Erscheinung, die er gesehen hat, wirklich der specifischen Wirkung des magnetischen Feldes zuzuschreiben ist, welche die Schwingungsperiode um einen bestimmten Betrag ändert. Jedenfalls wurde diese Wirkung nicht allein beobachtet, sondern war überdeckt von der Wirkung auf die Gestalt der Flamme. Auch hinderte die Umkehrung der Linien die Beobachtung des eigentlichen Phänomens.

486. Erst Zeeman hat im Jahre 1896 den specifischen Einfluss des magnetischen Feldes auf die Schwingungsperiode beobachtet und in der sorgfältigsten Weise alle wesentlichen Grundzüge der Erscheinung erörtert[1]) und über allen Zweifel festgelegt. Zunächst sah er nur eine Verbreiterung der gelben Natriumlinien und zwar sowohl im Emissions- wie im Absorptionsspectrum des Natriumdampfes; aber er blieb bei dieser Beobachtung nicht stehen, sondern indem er den Einfluss des magnetischen Feldes sich klar machte als eine Beschleunigung der Rotation in dem einen Drehungssinn und eine Verzögerung in dem anderen Drehungssinn um die Kraftlinien, folgerte er, dass in Richtung der Kraftlinien gesehen, die Ränder der Linie in entgegengesetztem Sinne circular polarisirt erscheinen müssen. Er nahm nun einen durchbohrten Pol, um in der Richtung der Kraftlinien beobachten zu können, liess die austretenden Strahlen durch eine Viertelwellenlängenplatte hindurchtreten, um das circular polarisirte Licht zunächst in eben polarisirtes zu verwandeln und stellte ein Nicolsches Prisma davor auf in solcher Stellung zu der Viertelwellenlängenplatte, um rechtsdrehendes circular polarisirtes Licht nicht hindurch zu lassen. Das austretende Licht fiel auf den Spalt eines Spectroscops und wurde durch ein Rowlandsches Gitter in ein Spectrum zerlegt. Stellte man nun das Fadenkreuz auf die helle Linie im Spectrum ein, und schaltete den Strom um, so rückte die Linie.

Dieser Versuch bewies, dass man es mit zwei verschiedenen mittleren Schwingungsperioden zu thun hatte, entsprechend den beiden Richtungen des Stromes. Ohne Viertelwellenlängenplatte und Nicol mussten beide Linien gleichzeitig erscheinen, die eine rechts, die andere linksdrehend polarisirt, und beim Umschalten des Stromes kehrte sich der Drehungssinn um. Der Drehungssinn der beschleunigten Schwingung stimmt jedesmal mit dem Drehungssinn des Electromagnetenstromes überein, wie es nach der von Maxwell und Thomson vertretenen Vorstellung sein sollte, dass im magnetischen Felde die Molecüle in diesem Sinne um die Kraftlinien gedreht werden.

Zeeman gründet die Erklärung auf die Anschauungen von H. A. Lorentz, wonach das Leuchten in den Bewegungen electrisch geladener Partikelchen besteht, die um eine Gleichgewichtslage schwingen. Man kann ihre Bewegungen in drei Componenten zerlegen, die eine in Richtung der Kraft-

---

1) P. Zeeman, On the influence of magnetism on the nature of the light emitted by a substance. Phil. Mag. (5) **43**. p. 226—239 (1897), nach Zittingsversl. Akad. Amsterdam **5**. p. 181—184, 242—248 (1896). Auch Arch. Néerl. (2) **1**. p. 44—54. 217—220 (1897), Astrophys. J. **5**. p. 332—347 (1897).

linien, die anderen senkrecht dazu, und diese letzteren kann man wieder in rechts und links drehende kreisförmige Schwingungen zerlegen. Das magnetische Feld würde dann nur auf diese letzteren wirken, und zur Folge haben, dass sie je nach dem Vorzeichen ihrer Ladung und dem Drehungssinn ihrer Bewegung von der Gleichgewichtslage fort oder zur Gleichgewichtslage hin gedrängt werden. Je nachdem erfährt ihre Schwingung eine Verzögerung oder eine Beschleunigung. Die Beobachtung, dass die beschleunigte Schwingung den Drehungssinn des magnetisirenden Stromes hat, verlangt, dass die Theilchen negativ geladen sind [1]), und aus der Aenderung der Schwingungsperiode kann man das Verhältniss der Ladung zur Masse der Partikelchen berechnen.

Zeeman betrachtet seine Versuche als einen Beweis für die Richtigkeit der Anschauungen von H. A. Lorentz. Es scheint mir aber, dass er darin zu weit geht. Diese Versuche sind auch mit einer wirbelnden Bewegung um die Kraftlinien zu erklären. Es sind eine Anzahl anderer Erscheinungen und Ueberlegungen, die den Theorien von Lorentz ihr Uebergewicht geben.

In einer Richtung senkrecht zu den Kraftlinien fand Zeeman die Ränder der Linie gradlinig polarisirt. Die Polarisationsebene war den Kraftlinien parallel, wie zu erwarten war, da die Schwingungen senkrecht zu den Kraftlinien sind. Er schloss, dass in einem hinreichend starken Felde die Linie senkrecht zu den Kraftlinien dreifach erscheinen müsse. Die beiden äusseren Componenten müssten dabei den Schwingungen senkrecht zu den Kraftlinien entsprechen, die mittlere den Schwingungen in Richtung der Kraftlinien. Ihre Periode erfährt keine Aenderung, und in Richtung der Kraftlinien gesehen, verschwindet sie.

Mit verbesserten Apparaten gelang es Zeeman diese Folgerungen als im wesentlichen richtig nachzuweisen [2]), wenn sich auch später zeigte, dass viele Linien eine verwickeltere Structur zeigen, darunter grade die von Zeeman beobachteten Natriumlinien.

A. Michelson [3]) war wohl der erste, der die Componenten einer Linie getrennt beobachtet hat. Mit seinem Interferenzialrefractor gelang es ihm auch bei verhältnissmässig schwachen Feldern von 1000 bis 4000 C. G. S. die Trennung der äusseren Componenten wahrzunehmen. Die mittlere Componente beobachtete er nicht, was Zeemann richtig durch die Reflexion an den schrägen Flächen erklärt, die beim Interferentialrefractor vorkommen, wodurch die Intensität bei dem einen Polarisationszustand erheblich geschwächt wird.

---

1) Zeeman hat in seiner ersten Mittheilung, Phil. Mag. (5) **43**. p. 235, § 24, das Vorzeichen der Ladung verwechselt, berichtigt es aber Phil. Mag. (5) **44**. p. 58 Anmerkung.

2) P. Zeeman, Over doubletten en tripletten in het spectrum teweeg gebracht door uitwendige magnetische Krachten. Zittingsversl. Akad. Amsterdam **6**. p. 99—102 (1897), auch Phil. Mag. (5) **44**. p. 255—259 (1897).

3) A. A. Michelson, Radiation in a magnetic field. Phil. Mag. (5) **44**. p. 109—115 (1897), Astrophys. J. **6**. p. 48—54 (1897).

487. In einer weiteren Mittheilung[1]) zeigt Zeeman, dass die Zerlegung bei verschiedenen Linien ganz verschieden ist, auch wenn sie demselben Spectrum angehören. Für die Zinklinien $\lambda = 4811$, $\lambda = 4722$, $\lambda = 4680$, die der zweiten Nebenserie angehören[2]), ist zum Beispiel der Abstand der Componenten beträchtlich, während er für die Linien $\lambda = 3345$, $\lambda = 3303$, $\lambda = 3282$, die der ersten Nebenserie angehören, so klein ist, dass Zeeman ihn nicht wahrnehmen konnte. Diese Beobachtung hatte ein grosses theoretisches Interesse. Wenn nämlich nach der Lorentzschen Theorie freischwingende electrisch geladene Partikelchen die Lichtschwingungen erzeugten, so liess sich, wie oben bemerkt, das Verhältniss von Ladung zur Masse aus der Zerlegung berechnen. Wenn nun dies Verhältniss für alle Partikelchen denselben Werth hätte, wie man geneigt sein würde anzunehmen, so müsste die Zerlegung, wie die Theorie zeigte, in der Scala der Schwingungszahlen ausgedrückt für alle Linien im gleichen magnetischen Felde die gleiche sein. In Wellenlängen ausgedrückt, müsste der Abstand der Componenten dann dem Quadrat der Wellenlängen umgekehrt proportional sein. Dasselbe Gesetz würde sich auch aus der Anschauung von Maxwell und Thomson ergeben, wenn man annähme, dass die moleculare Rotation für eine gegebene Feldstärke eine Constante wäre. Die Schwingungszahl der seitlichen Componenten würde man dann aus der Schwingungszahl der mittleren erhalten durch Addition und Subtraction der Umdrehungszahl der molecularen Rotation.[3]) Nun zeigte sich aber das Gesetz nicht erfüllt. Daraus war zu schliessen, dass nach der Theorie von Lorentz entweder $\frac{e}{m}$ nicht denselben Werth hätte, oder dass die Partikelchen nicht frei um ihre Gleichgewichtslage schwingen.

488. Weitere Beobachtungen zeigten alsbald, dass man die freien Schwingungen um die Gleichgewichtslage bei einer grossen Anzahl von Linien fallen lassen musste. Th. Preston hatte Zerlegungen beobachtet, die von dem einfachen von Zeeman beschriebenen Triplet abwichen[4]), und A. Michelson[5]) zeigte ebenfalls, dass die Zerlegung vieler Linien wesentlich complicirter ist, als sie zuerst von Zeeman beschrieben worden war. Es träten nicht nur drei Componenten, sondern drei Gruppen von Componenten auf, zwei seitliche Gruppen, die in Richtung der Kraftlinien gesehen circular polarisirt sind, und eine mittlere Gruppe, die in Richtung der Kraftlinien gesehen verschwindet, in einer Richtung senkrecht zu den Kraftlinien gesehen senkrecht zu ihnen polari-

---

1) P. Zeeman, Metingen over stralingsverschijnselen in het magnetisch veld. Zittingsversl. Akad. Amsterdam **6.** p. 408—411 (1897), auch Phil. Mag. (5) **45.** p. 197—201 (1898).

2) Vergl. § 430.

3) H. Becquerel, Sur une interprétation applicable au phénomène de Faraday et au phénomène de Zeeman. C. R. **125.** p. 679—685 (1897).

4) Th. Preston, Radiation phenomena in a strong magnetic field. Dublin. Trans. (2) **6.** p. 385 - 391 (1897).

5) A. A. Michelson, Radiation in a magnetic field. Astrophys. J. **7.** p. 131—138 (1898) und Phil. Mag. (5) **45.** p. 348—356 (1898).

sirt ist. Die mittlere Gruppe ist symmetrisch, die seitlichen sind im Allgemeinen unsymmetrisch, aber zusammen symmetrisch zu der mittleren. Die Gruppen bestehen manchmal aus je drei Linien, manchmal aus je zweien, manchmal aus je einer Linie. Im letzteren Falle haben wir den von Zeeman beschriebenen Typus.

Michelson untersuchte diese Typen mit dem Interferentialrefractor. Um die Zerlegungen aber noch rascher und directer beobachten zu können, erfand er das Echelonspectroscop, mit dem er dann die Resultate bestätigte.[1]) Auch Cornu hatte inzwischen gefunden, dass die Zerlegung der Linien im magnetischen Felde complicirter sein kann. Er beobachtete[2]), dass zum Beispiel von den gelben Natriumlinien D_1 in vier Componenten, D_2 in sechs Componenten zerfällt.

Diese Resultate veranlassten H. A. Lorentz[3]) seine Theorie auszudehnen, indem er statt der freien Schwingungen annahm, dass es sich um Systeme electrisch geladener Partikelchen handele, deren Bewegungen auf irgend eine Weise mit einander gekuppelt sind. Um bei der Zerlegung im magnetischen Felde mehr als drei Componenten zu geben, muss das System mehr als drei Freiheitsgrade besitzen (ebenso viele als Componenten auftreten), denen die gleiche Schwingungsperiode entspricht. Unter dieser Voraussetzung gelang es ihm auch die verwickelteren Typen als mit seiner Theorie vereinbar nachzuweisen.

489. Th. Preston machte zuerst auf den nahen Znsammenhang aufmerksam, der zwischen den Zerlegungen im magnetischen Felde und den Serien[4]) besteht. Er sagt[5]): „That $\frac{\delta\lambda}{\lambda^2}$ (d. i. also der Abstand zweier Componenten gemessen nach der Scala der Schwingungszahlen) is the same for the corresponding lines of the natural groups in the same spectrum and further, that this quantity remains the same for corresponding lines or groups in the homologous spectra of different substances. Not only is the magnitude of the magnetic effect governed by the forgoing law, but the character also of the effect is the same for the corresponding lines; and this is very interesting as it shows that the corresponding lines probably arise from the same origin."

Unter „corresponding lines of the natural groups" sind solche Linien zu verstehen, die nach Kayser und Runge und nach Rydberg durch dieselbe Serienformel für die laufenden Werthe des Index dargestellt werden. Unter

1) A. A. Michelson, The echelon spectroscope. Astrophys. J. **8**. p. 36—47 (1898).

2) A. Cornu, Sur quelques résultats nouveaux relatifs au phénomène découvert par M. le Dr. Zeeman. C. R. **126**. p. 181—187 (1898).

3) H. Lorentz, Beschouwingen over den invloed van een magnetisch veld op de uitstraling van licht. Zittingsversl. Akad. Amsterdam **7**. p. 113—122 (1898), auch Astrophys. J. **9**. p. 37—46 (1899).

4) Vergl. Kap. VIII.

5) Th. Preston, Radiation phenomena in the magnetic field. Nat. **59**. p. 224—229 (1899). — General law of the phenomena of magnetic perturbations of spectral lines. Nat. **59**. p. 248 (1899). — Radiating phenomena in a strong magnetic field. Part. II. Dublin. Trans. (2) **7**. p. 7—22 (1899). Siehe auch Rep. Brit. Ass. 1899, p. 63—64. Nat. **61**. p. 11—13 (1899).

„corresponding lines or groups in the homologous spectra of different substances“ sind die Linien entsprechender Serien in den Spectren verwandter chemischer Elemente zu verstehen. Preston giebt nur wenig Messungen an, so dass man nicht weiss, an welchen Elementen, in welchem Umfange und mit welcher Genauigkeit er die aufgestellten Gesetze geprüft hat. Jedenfalls sind die Triplets der zweiten Nebenserie in den Spectren von Mg, Zn, Cd von ihm gemessen worden.

N. A. Kent[1]) bestreitet das Gesetz, dass für die Linien derselben Serie $\frac{\delta\lambda}{\lambda^2}$ dieselben Werthe habe und behauptet, für die Linien, die in Kayser und Runges Formel dem Index 3 und 4 entsprechen, verhielten sich die Werthe von $\frac{\delta\lambda}{\lambda^2}$ wie 3 : 4. Indessen zeigten Runge und Paschen für das Quecksilberspectrum, dass das Gesetz erfüllt ist.[2]) Ihre Messungen der Zerlegung einer grossen Anzahl von Linien der verschiedensten Elemente bestätigen die von Preston aufgestellten Gesetze in allen Stücken.

Von H. Becquerel und H. Deslandres[3]) sind im Eisenspectrum eine Anzahl neuer Typen beobachtet worden, darunter der merkwürdige Fall, dass bei einem Triplet die mittlere Componente senkrecht zu den Kraftlinien, die seitlichen parallel den Kraftlinien schwingen.[4])

490. Auch im Absorptionsspectrum konnte der Einfluss des magnetischen Feldes auf die Schwingungen einer Lichtquelle nachgewiesen werden. Schon Zeeman hatte gefunden[5]), dass die Periode der Absorptionslinien ebenso wie die der Emissionslinien durch das magnetische Feld geändert wird. Cotton[6]) gab eine Anordnung an, durch welche dieser Umstand ganz ohne Spectralapparat beobachtet wird. Er stellte zwei Bunsenflammen A und B, die mit Natriumsalzen gespeist waren, hintereinander, so dass die Flamme B den Hintergrund bildet, auf dem sich die Flamme A, die kleiner als B gemacht wird, abhebt. Wenn beide Flammen nur schwach mit Natriumsalzen gefüttert sind, so dass sie beide im Spectrum schmale Linien zeigen, die nicht umgekehrt sind, und wenn A noch schwächer leuchtet als B, so hebt sich A dunkel auf dem helleren Hintergrunde von B ab, weil A dieselben Strahlen, die B aussendet, absorbirt. Ist A eben so hell wie B, so sieht man dennoch die Flamme A dunkel umrändert, weil sie von einer wenig leuchtenden küh-

1) N. A. Kent, Notes on the Zeeman effect. Johns Hopkins Univ. Circul. **20**. p. 82—84 (1901); Astrophys. J. **13**. p. 288—319 (1901), siehe p. 316.

2) C. Runge und F. Paschen, Abhandl. der Berl. Akad. 1902.

3) H. Becquerel et H. Deslandres, Observations nouvelles sur le phénomène de Zeeman. C. R. **127**. p. 18—24 (1898).

4) Bestätigt von H. M. Reese, An investigation of the Zeeman effect, with reference to Cd, Zn, Mg, Fe, Ni, Ti, C, Ca, Al, Si and Hg. Johns Hopkins Univ. Circ. **19**. p. 61—62 (1900), Astrophys. J. **12**. p. 120—135 (1900).

5) Phil. Mag. (5) **43**. p. 228 (1897).

6) A. Cotton, Procédé simple pour constater le changement de période de la lumière du sodium dans un champ magnétique. C. R. **125**. p. 865—867 (1897).

leren Schicht von Natriumdampf umgeben ist, welche die Strahlen von B absorbirt. Stellt man nun einen Electromagneten so auf, dass B sich zwischen den Polen befindet, so wird beim Einschalten des magnetischen Feldes die Flamme A oder ihre Ränder sich erhellen, ein Beweis, dass die von B ausgesandten Strahlen nicht mehr so stark absorbirt werden. Da die Flamme A unverändert geblieben ist, so kann dies nur durch eine Aenderung der Schwingungsperiode von B erklärt werden. Ist die Linie AB parallel den Kraftlinien (einer der Pole muss dann durchbohrt sein), so verschwinden die dunklen Ränder völlig. Es ist dann in den von B in dieser Richtung ausgesandten Strahlen die ursprüngliche Periode gar nicht mehr vertreten. Ist AB dagegen senkrecht zu den Kraftlinien, so sollen nach Cotton die dunkeln Ränder noch zu sehen sein, aber verschwinden, wenn man durch einen Nicol das senkrecht zu den Kraftlinien polarisirte Licht abschneidet, ein Beweis, dass die von B ausgesandten Strahlen die ursprüngliche Periode unter anderen auch noch enthalten, dass die betreffenden Strahlen aber senkrecht zu den Kraftlinien polarisirt sind. Dies dürfte bei starken magnetischen Feldern nicht mehr eintreten; denn wir wissen, dass bei den D-Linien auch die parallel den Kraftlinien schwingenden, also senkrecht zu ihnen polarisirten Componenten ihre Schwingungsperiode im magnetischen Felde verändern. Bei schwächeren Feldern kann dagegen die Aenderung zu klein sein, um sich geltend zu machen. Statt der Flamme B kann man auch die absorbirende Flamme A zwischen die Pole setzen und erhält die analogen Erscheinungen.

491. Auch im Spectrum lässt sich die Veränderung der Periode für die Absorptionslinien beobachten. Man lässt zu dem Ende das Licht einer electrischen Bogenlampe durch eine Bunsenflamme hindurchtreten, die mit den zu untersuchenden Substanzen sparsam gespeist ist. Eine zu reichliche Zuführung von Salzen verursacht Selbstumkehrung der Linien und complicirt die Beobachtung. Ein Bild der positiven Kohle des Lichtbogens wird auf der Flamme entworfen, die zwischen die Pole eines Electromagneten gestellt ist. Ein Bild der Flamme wird auf dem Spalt entworfen. Es ist nun aber nothwendig, das Licht entsprechend den zu beobachtenden Componenten zu polarisiren[1]), so dass nur Licht desselben Polarisationszustandes im Spectrum zerlegt erscheint. Alsdann sieht man die Componenten als feine schwarze Linien das Spectrum durchsetzen. Wird das Licht nicht polarisirt, so werden die Componenten undeutlich; denn an den betreffenden Stellen kann immer nur das Licht des den Componenten zukommenden Polarisationszustandes absorbirt werden. Das anders polarisirte Licht wird nicht absorbirt und verwischt daher die Erscheinung, wenn es nicht abgeschnitten wird.

492. Eine andere Beobachtung ohne Spectroscop, die eine Einwirkung des magnetischen Feldes auf die Lichtquelle erkennen lässt, haben Egoroff

---

1) A. Cotton, Le Phénomène de Zeeman. Paris bei Carré & Naud, 1899, 8°, 100 pp. Siehe p. 69. Vergl. auch W. König, Beobachtung des Zeeman'schen Phänomens. Wiedem. Ann. **62**. p. 240—248 (1897).

und Georgiewsky[1]) gemacht. Sie beobachteten den Polarisationszustand einer Natriumflamme in einer Richtung senkrecht zu den Kraftlinien und fanden, dass das Licht durch das magnetische Feld theilweise polarisirt wird. Diese Polarisation lässt sich mit einem Savartschen Polariskop schon für Feldstärken von weniger als 1000 C. G. S. nachweisen. Mit der Intensität des Feldes wächst sie. Die Polarisationsebene ist den Kraftlinien parallel. Damit ist also ausgesprochen, dass die senkrecht zu den Kraftlinien schwingenden Componenten der gelben Natriumlinien zusammengenommen die parallel den Kraftlinien schwingenden Componenten an Intensität übertreffen. Bei der Untersuchung anderer Linien fanden Egoroff und Georgiewsky, dass diese partielle Polarisation keineswegs bei allen Linien auftritt, sondern nur bei solchen beobachtet wird, die sich selbst umkehren.

Dieser Unterschied der Intensitäten erscheint zunächst paradox. Denn wenn wir die Schwingungen des Lichtes in drei auf einander senkrechte Richtungen zerlegt denken, von denen die eine mit der Richtung der Kraftlinien übereinstimmt, so sind die drei Theile einander gleichwerthig. Von den Schwingungen, die senkrecht zu den Kraftlinien sind, kommen nun für die Beobachtung quer zu den Kraftlinien nur die zur Geltung, die zugleich auf der Beobachtungsrichtung senkrecht stehen. Folglich fällt von diesen Schwingungen die Hälfte für die Beobachtung fort. Mithin müsste die Intensität der senkrecht zu den Kraftlinien schwingenden Componenten zusammengenommen gleich der Intensität der parallel den Kraftlinien schwingenden sein. Alle Componenten vereinigt müssten mithin unpolarisirtes Licht ergeben. Dagegen ist nun aber einzuwenden, dass die Gleichwerthigkeit der drei Richtungen aufhört, wenn man annimmt, dass durch das magnetische Feld eine Orientirung der schwingenden Körperchen eintreten kann. Die Möglichkeit einer solchen Orientirung ist von W. Voigt nachgewiesen worden.[2]) Eine andere Erklärung hat H. A. Lorentz darin gefunden[3]), dass er die Absorption mit in Rechnung zieht, welche die Componenten in einer Flamme von endlicher Dicke in der äusseren Schicht erfahren. Entsprechend der halben Intensität der senkrecht zu den Kraftlinien schwingenden Componenten ist auch ihr Absorptioncoefficient halb so gross, wie der der parallel schwingenden Componente. In sehr dünnen Schichten würde daher von dem Lichte der senkrecht schwingenden Componenten je halb so viel, also zusammen ebenso viel absorbirt werden, wie von dem Licht der parallel schwingenden Componente. In dickeren Schichten dagegen macht sich das Exponentialgesetz der Absorption geltend, und wegen des grösseren Absorptionscoefficienten wird das Licht der parallel schwingenden Componente verhältnissmässig stärker absorbirt. Es ist wohl zu beachten,

1) N. Egoroff et N. Géorgiewsky, Sur la polarisation partielle des radiations émises par quelques sources lumineuses, sous l'influence du champ magnétique. C. R. **124**. p. 748—749, 949—951; C. R. **125**. p. 16—17 (1897).

2) W. Voigt, Nachr. d. k. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Heft 3 (1901).

3) H. A. Lorentz. Rapp. prés. au Congr. intern. de Phys., Bd. III, p. 29 (1900).

dass bei dieser Erklärung keineswegs vorausgesetzt wird, dass die äusseren Schichten der Lichtquelle sich etwa in einem weniger starken magnetischen Felde befinden als die inneren. Eine solche Anordnung würde natürlich ebenfalls die Absorption der parallel den Kraftlinien schwingenden Componenten befördern, während das Licht der senkrecht zu den Kraftlinien schwingenden Componenten wegen der erheblicheren Aenderung seiner Schwingungsperiode unabsorbirt durch die äusseren Schichten hindurchtreten kann. In der That hat Cotton die partielle Polarisation auch in einem sehr gleichförmigen magnetischen Felde beobachtet.[1]) Cotton glaubt daraus folgern zu müssen, dass die Aenderung der Periode auch von der Temperatur abhängig sei, eine Hypothese, die auch Zeeman ausspricht.[2]) Aber die Ausführungen von Lorentz zeigen eben, dass diese Annahme zur Erklärung der partiellen Polarisation nicht nothwendig ist.

Eine merkwürdige Beobachtung machte R. Dongier[3]) in Bezug auf die partielle Polarisation des rothen Lichtes, das eine Geisslersche mit Wasserstoff gefüllte Röhre aussendet. Er brachte die Röhre in ein magnetisches Feld, so dass die Capillare die Kraftlinien senkrecht durchsetzte. Denkt man sich durch die Capillare parallel den Kraftlinien eine Ebene gelegt, so besteht die Wirkung des magnetischen Feldes auf den Entladungsstrom darin, dass er ihn normal zu dieser Ebene abzudrängen sucht. Ist die Richtung des Stromes von unten nach oben und laufen die Kraftlinien von Norden nach Süden, so wird der Strom nach Osten gedrängt. Dann findet Dongier, dass nur von Osten gesehen das rothe Licht partiell polarisirt erscheint. Es müssen weitere Versuche abgewartet werden, um sicher zu sein, dass bei der Polarisation nicht etwa das Glas der Capillaren eine Rolle spielt. Denn da der Strom nach der einen Seite gegen die Wand der Capillaren gedrängt wird, so verhält sich die Glasröhre in Bezug auf Brechung und Reflexion verschieden, je nachdem man die nach der einen oder nach der anderen Seite austretenden Strahlen betrachtet.

493. Weitere Aufschlüsse erhielt man über die Einwirkung des magnetischen Feldes auf die Lichtquelle, als man die Drehung der Polarisationsebene untersuchte, die ein eben polarisirter intensiver Lichtstrahl erfährt, der durch eine Flamme in Richtung der Kraftlinien hindurchgeschickt wird. Es ist merkwürdig, dass dieser Versuch nicht zuerst angestellt worden ist. Denn er ist genau so angeordnet, wie Faradays Versuch über die Drehung der Polarisationsebene mit dem einzigen Unterschiede, dass das durchsichtige Medium eine Flamme ist. Righi war der Erste, die Beobachtung auszuführen.[4]) Er

---

1) A. Cotton, Sur la polarisation de la lumière émise par une flamme au sodium placée dans un champ magnétique. C. R. **125**. p. 1169—1172 (1897).

2) P. Zeeman, Phil. Mag. (5) **44**. p. 257 (1897).

3) R. Dongier, Lumiére polarisée émise par un tube de Geissler soumis à l'action d'un champ magnetique. C. R. **130**. p. 244—245 (1900).

4) A. Righi, Sur l'absorption de la lumière produite par un corps placé dans un champ magnétique. C. R. **127**. p. 216—219 (1898), C. R. **128**. p. 45—49 (1899). Auch Nuovo Cim. (4) 8. p. 102—109 (1898).

setzte eine mit Natriumsalzen gefärbte Bunsenflamme zwischen die Pole eines Electromagneten und liess das Licht einer electrischen Bogenlampe gradlinig polarisirt durch die durchbohrten Pole hindurchtreten. Beobachtete man bei Ausschaltung des Feldes das austretende Strahlenbündel durch einen Nicol und drehte ihn so, dass er das Licht nicht hindurchliess, so erhellte sich das Gesichtsfeld, sobald das magnetische Feld eingeschaltet wurde, und färbte sich gelb. Righi dachte zunächst nicht an die Drehung der Polarisationsebene, sondern nur an die Zerlegung der Natriumlinien in circularpolarisirte Componenten. Lassen wir die Drehung der Polarisationsebene ausser Betracht, so würde sich die Erscheinung dadurch erklären, dass jede der circular polarisirten Componenten einem bestimmten Drehungssinn entspricht. Denkt man sich daher das gradlinig polarisirte Licht der Bogenlampe in zwei circularpolarisirte Strahlenbündel mit entgegengesetztem Drehungssinn zerlegt, so wird jede der Componenten der Natriumlinie nur eines dieser Strahlenbündel absorbiren, das andere wird hindurchgehn, und da es circularpolarisirt ist, wird es durch den Nicol nicht aufgehalten. Licht jeder anderen Wellenlänge würde dagegen unverändert bleiben und von dem Nicol beim Austritt aus dem Felde abgeschnitten werden. Dadurch erscheint das Gesichtsfeld gelb gefärbt. Macaluso und Corbino zeigten[1]), dass Righis Erklärung einseitig ist und dass ausser der Absorption auch die Drehung der Polarisationsebene eine wichtige Rolle spielt. Diese Drehung der Polarisationsebene ist nämlich wie bei allen Gasen und Dämpfen im Allgemeinen sehr gering, in der Nähe der Absorptionsstreifen aber wird sie, wie schon Kundt bemerkt hat, sehr merklich. Macaluso und Corbino wiesen dies nach, indem sie das austretende Licht in einem Spectroscop von grosser auflösender Kraft untersuchten. Die Bunsenflamme wurde reichlich mit Natriumsalzen gespeist, so dass die Absorption jeder der beiden D Linien sich über ein grösseres Stück des Spectrums erstreckt. (Der Absorptionsstreifen von D_2 soll etwa 1,5 A. E. breit erscheinen.) Bei Einschaltung des Feldes trennen sich die Componenten nicht, so lange das Feld nicht sehr kräftig ist. Denn bei der Breite des Absorptionsstreifens, der jeder Componente entspricht, verschwimmen sie in einander zu je einem Absorptionsstreifen für jede der beiden Natriumlinien. Zu beiden Seiten jedes dieser Streifen bemerkt man nun einige helle und dunkle Intervalle, die sich im Spectrum verschieben, wenn man den Nicol dreht. Die Breite der Intervalle ist nahe an den Absorptionsstreifen am kleinsten. Weiter hin werden sie grösser und verblassen. Die dunklen Intervalle entsprechen den Wellenlängen, für welche die Drehung der Polarisationsebene grade so gross ist, dass der austretende Strahl von dem Nicol nicht oder zum geringen Theil durchgelassen wird. Die hellen Intervalle dagegen entsprechen den Wellenlängen, deren Polarisationsebene so weit gedreht ist, dass sie von dem Nicol ganz

1) D. Macaluso et M. O. Corbino, Sur une nouvelle action subie par la lumière traversant certaines vapeurs métalliques dans un champ magnétique. C. R. 127. p. 548—551, 951—952 (1898).

oder zum grösseren Theil durchgelassen werden. Beim Drehen des Nicol müssen die Intervalle sich daher im Spectrum verschieben. Ebenso verschieben sie sich, wenn man die Feldstärke steigert. Sie entfernen sich dann von der Mitte des Absorptionsstreifens, der zugleich breiter wird. Der Sinn, in dem die Polarisationsebene gedreht wird, ist auf beiden Seiten des Absorptionsstreifens derselbe und stimmt überein mit dem Sinn, der bei den meisten Substanzen im magnetischen Felde beobachtet wird, der Sinn in dem auch der electrische Strom des Electromagneten die Kraftlinien umkreist. Das austretende Licht ist nicht rein gradlinig, sondern elliptisch polarisirt. Es würde kreisförmig polarisirt sein, wenn die eine der beiden kreisförmig polarisirten Componenten, in die man sich das gradlinig polarisirte Licht zerlegt denken kann, völlig absorbirt würde. Würden die Componenten gar nicht absorbirt, sondern nur in ihren Geschwindigkeiten verschieden beeinflusst, so würde nur die Polarisationsebene gedreht sein, während das austretende Licht wieder gradlinig polarisirt wäre. Durch das Hinzutreten der Absorption ist das austretende Licht mehr oder weniger elliptisch polarisirt und die Drehung der Polarisationsebene geht in die Drehung der grossen Axe der Ellipse über. Bei geringer Dampfdichte hat man nahezu circular polarisirtes Licht, so dass hierfür Righis Auffassung der Erscheinung richtig ist.

Man kann, wie A. Cotton[1]) zeigte, einen entsprechenden Versuch auch anordnen, bei dem das Licht senkrecht zu den Kraftlinien die Flamme durchsetzt. Man lässt das weisse Licht zu dem Ende gradlinig polarisirt einfallen, so dass die Schwingungen gegen die Kraftlinien einen Winkel von 45° bilden. Lässt man das austretende Licht durch einen Nicol treten, der es ohne magnetisches Feld auslöscht, so sieht man beim Einschalten des Feldes die Farbe des Lichtes, das von der Flamme absorbirt wird. Denn jede der Componenten, in welche die betreffende Absorptions-Linie zerlegt wird, absorbirt nur parallel oder senkrecht zu den Kraftlinien polarisirtes Licht und lässt daher die andere Hälfte des Lichtes durch. Die durchgelassene Hälfte ist nun nicht mehr unter 45° gegen die Kraftlinien polarisirt, sondern senkrecht oder parallel zu ihnen und wird daher von dem zweiten Nicol wieder zur Hälfte durchgelassen.

494. Für alle diese Erscheinungen wurde die Theorie von W. Voigt entwickelt[2]), die sie in allen ihren Einzelheiten erklärt. Die Theorie umfasst zugleich die Erscheinungen der Dispersion und der Wirkung des magnetischen Feldes auf ein absorbirendes und auf ein emittirendes Medium.

Die Consequenzen dieser Theorie für Lichtstrahlen, die eine Flamme im magnetischen Felde senkrecht zu den Kraftlinien durchsetzen, wurden von Voigt und Wiechert bestätigt.[3]) Sie fanden, wie die Theorie es verlangt,

1) A. Cotton, Absorption dans un champ magnétique. C. R. **127**. p. 953—955 (1898); auch Righi erwähnt schon den Plan eines ähnlichen Versuches: C. R. **127**. p. 216—219 (1898).

2) W. Voigt, Zur Theorie der magneto-optischen Erscheinungen. Wiedem. Ann. **67**. p. 345—365 (1899). Vergl. Abschnitt III. S. 643.

3) W. Voigt, l. c. p. 359.

den glühenden Natriumdampf doppelbrechend. Die parallel den Kraftlinien schwingenden Strahlen erhalten in der Nähe eines Absorptionsstreifens auf der Seite der grösseren Wellenlängen eine grössere Geschwindigkeit als die senkrecht zu den Kraftlinien schwingenden Strahlen, auf der andern Seite eine kleinere Geschwindigkeit.[1])

Auch innerhalb eines Absorptionsstreifens ist die Drehung der Polarisationsebene beobachtet worden von A. Schmauss[2]) und von O. M. Corbino[3]). Die Beobachtungen finden sich, wie Voigt zeigt[4]), in Einklang mit seiner Theorie.

ZWEITER ABSCHNITT.

Die Untersuchungsmethoden.

495. Um die Strahlung im magnetischen Felde spectroscopisch zu untersuchen, ist es erwünscht, die Feldstärke möglichst gross zu machen. Bei einer Feldstärke von 10000 C. G. S. z. B. würde der Abstand einer der sechs äquidistanten Componenten, in welche die Natriumlinie D_2 zerlegt wird, von den benachbarten etwa 0.1 A. E. betragen. Lässt man in der Bunsenflamme Natriumsalz verdampfen, so wird die Linie bei einiger Intensität gar nicht fein genug erhalten werden können, damit sich die Componenten von einander trennen. Abgesehen von der natürlichen Breite der Linie bedarf es auch einer beträchtlichen auflösenden Kraft des Spectroscops, um so nahe an einander gelegene Linien deutlich zu trennen, selbst wenn man ihre natürliche Breite als unendlich gering und die Spaltbreite als unendlich schmal voraussetzt. Wenn man z. B. in der zweiten Ordnung eines Gitters beobachtet, so kann man nach Rayleigh rechnen, dass die Zahl der Furchen mindestens 30000 sein müsste, um die Anfänge einer Trennung zu zeigen.[5]) Geht man in höhere Ordnungen hinauf, so gewinnt man an auflösender Kraft, verliert dagegen an Lichtstärke. Aus diesen Gründen ist es erwünscht, die Feldstärke so viel wie möglich zu steigern.

496. Die Principien, nach denen möglichst kräftige Electromagneten gebaut sein müssen, sind von H. du Bois entwickelt worden.[6]) Das Wesentliche besteht darin, dass man erstens den magnetischen Widerstand, den die magnetischen Kreise erfahren, möglichst gering macht, indem man die Permeabi-

---

1) Auch H. Becquerel bestätigt die Doppelbrechung: Sur la dispersion anomale de la vapeur de sodium incandescente et sur quelques conséquences de ce phénomène. C. R. **128**. p. 146—151 (1899). Ebenso A. Cotton, Biréfringence produite par le champ magnétique, liée au phénomène de Zeeman. C. R. **128**. p. 294—297 (1889).

2) A. Schmauss, Ueber anomale electromagnetische Rotationsdispersion. Drudes Ann. **2**. p. 280—294 (1900).

3) O. M. Corbino, Dispersione rotatoria magnetica dei vapori di sodio nell' interno della riga di assorbimento. Rendic. Acc. Lincei **10**, II. p. 137—138 (1901).

4) W. Voigt, Magnetische Drehung der Polarisationsebene innerhalb eines Absorptionsstreifens. Drudes Ann. **6**. p. 784—793 (1901).

5) Vergl. Bd. I, Kap. 4, § 414, p. 421 u. folg.

6) H. du Bois, Magnetische Kreise. Berlin 1894, vergl. auch die Beschreibung des Halbring-Electromagneten. Drudes Ann. **1**. p. 199 (1900).

lität des Eisens, das sie durchsetzen, so hoch wie möglich und den Weg so kurz wie möglich macht, zweitens darin, dass man durch geeignet geformte Polschuhe die Kraftlinien im sogenannten Interferricum, wo die Lichtquelle angebracht werden muss, möglichst zusammendrängt.

Mit einer gegebenen Anzahl von Ampèrewindungen erreicht man auf diese Weise am Meisten. So lange das Eisen noch von dem Sättigungszustande beträchtlich entfernt ist, so lange also die Permeabilität gross ist und noch nicht wesentlich abnimmt, steigt die Feldstärke rasch mit der Anzahl von Ampèrewindungen. Die Schwierigkeit, die Feldstärke zu steigern, beginnt erst, wenn das Eisen sich seinem Sättigungszustande nähert. Durch Verminderung der Luftstrecke wird der magnetische Widerstand zwar beträchtlich herabgedrückt und damit bei unveränderter Zahl von Ampèrewindungen die magnetische Kraft gesteigert. Aber unter eine gewisse Luftstrecke wird man nicht hinuntergehen können. Je nach der Lichtquelle, die man untersucht, ist der Raum, den man braucht, grösser oder kleiner. Am geringsten ist der Raum wohl zu machen, wenn man einen electrischen Funken von einer dünnen Electrode, die man durch eine Glimmerscheibe von dem einen Pol isolirt, direct zur anderen Polspitze überspringen lässt.[1] Becquerel und Deslandres sind damit bis auf 1 mm Polabstand herabgegangen und haben dabei ein Feld von 35000 C. G. S. erreicht. H. du Bois findet bei seinem Halbringelectromagneten bei 37500 Ampèrewindungen und dem gleichen Polabstand von 1 mm eine Feldstärke von 35800 C. G. S., also etwa das gleiche wie Becquerel und Deslandres. Bei 50000 Ampèrewindungen wird bei du Bois' Apparat die Feldstärke nur um 900 C. G. S. grösser. Die beträchtliche Steigerung des Stromes und der aufgewendeten Energie nützt also sehr wenig. Zugleich werden für diese Stromstärke die Spulen bei längerem Betriebe schon so warm, dass die Isolation der Windungen gefährdet ist. Steigert man die Dimensionen des Apparates alle im gleichen Maassstabe und zugleich die Zahl der Ampèrewindungen ebenfalls im gleichen Verhältniss, so bleibt, wie Lord Kelvin zuerst bemerkt hat, die Feldstärke an entsprechenden Punkten dieselbe. Da aber jetzt die Luftstrecke im gleichen Maassstabe vergrössert ist, so kann man sie verkleinern und erzielt für die kleinere Luftstrecke eine grössere Feldstärke. Man überzeugt sich indessen leicht, dass der Aufwand gross ist für ein verhältnissmässig geringes Resultat. Der du Boissche Halbringelectromagnet würde auf das Zweifache vergrössert z. B. schon 2000 kg wiegen und würde mit 100000 Ampèrewindungen bei einem Polabstand von 2 mm eine Feldstärke von nicht mehr als 36700 C. G. S. liefern. Allerdings ist dann auch der Querschnitt des Feldes, in welchem die Feldstärke über einer gewissen Grenze liegt, jetzt viermal so gross als vorher und man gewinnt also nicht nur durch Verkleinerung der Luftstrecke auf 1 mm, sondern auch dadurch, dass der Radius der Stutzflächen der Polschuhe jetzt wieder auf ihre vorige

1) H. Becquerel et H. Deslandres, C. R. 127. p. 18—24 (1898).

kleinere Dimension gebracht werden kann. Nach der von du Bois angeführten Formel[1]) würde dadurch bei 75000 Ampèrewindungen die Feldstärke auf 40900 C. G. S. steigen müssen. Andrew Gray und Walter Stewart[2]) geben an, dass ihr Electromagnet bei einer Stromstärke von fünf oder sechs Ampère ein Feld von etwa 50000 C. G. S. liefert „and was found capable of giving still higher intensities". Weder die Grösse der Luftstrecke noch die Zahl der Ampèrewindungen noch Dimensionen oder Gewicht des Apparates sind angegeben. Da sie aber Geisslersche Röhren zwischen die Pole gebracht haben, so muss die Luftstrecke beträchtlich gewesen sein. Es wäre sehr interessant zu wissen, auf welche Weise diese wunderbare Leistung erzielt ist.

497. Ausser der Grösse der Feldstärke kommt es auch auf die Gleichmässigkeit der Feldstärke an. Wenn die Spectrallinie ein stigmatisches Bild des Spaltes ist, wie es z. B. beim ebenen Gittter der Fall ist, falls man das vom Spalt kommende Licht durch die Collimatorlinse parallel auf das Gitter wirft, so darf ein Punkt des Spaltes nur von solchen Theilen der Lichtquelle beleuchtet sein, die in einem magnetischen Felde von gleichmässiger Stärke liegen. Andernfalls werden die Componenten der Linien offenbar unscharf. Man kann dies unter Umständen dadurch erreichen, dass man auf dem Spalt ein Bild der Lichtquelle entwirft. Dann ist jeder Punkt des Spaltes nur von den Theilen der Lichtquelle beleuchtet, die auf ihn abgebildet werden, die also vom Spalt aus gesehen sich decken.

Ist die Spectrallinie ein astigmatisches Bild des Spaltes, wie es beim Concavgitter gewöhnlich der Fall ist[3]), so muss man sich überlegen, von welchen Theilen der Lichtquelle ein beliebiger Punkt im Spectrum beleuchtet ist. Zu dem Ende wollen wir die Lichtstrahlen der betreffenden Wellenlänge, die sich in dem Punkte vereinigen, zurückverfolgen und sehen, wie dieses Strahlenbündel vor dem Spalte gestaltet ist. Von dem Punkte gelangen wir zunächst zur durchfurchten Fläche des Gitters zurück und von hier zum Spalt. Der Spalt muss nun die eine Brennlinie des Strahlenbündels bilden, während die andere Brennlinie in einem gewissen Abstande vor dem Spalt und senkrecht zu ihm liegt. Fällt diese Brennlinie in die Lichtquelle, so schneidet das betrachtete Strahlenbündel die Lichtquelle in einer sehr dünnen horizontalen Schicht und nur diese braucht in einem gleichmässigen Felde zu liegen, wenn der Punkt im Spectrum scharf sein soll. Liegt die Brennlinie nicht in der Lichtquelle, so schneidet das Strahlenbündel die Lichtquelle in einer Schicht von grösserer verticaler Ausdehnung. Sind noch Linsen zwischen Spalt und Lichtquelle eingeschoben, so verfolge man das Strahlenbündel zurück durch das ganze Linsensystem. Die Lage der letzten beiden Brennlinien bestimmt den Theil der Lichtquelle der zur Beleuchtung des betrachteten Punktes im

1) H. du Bois, Halbring-Electromagnet. Drudes Ann. 1. p. 199—206 (1900). Siehe p. 204.

2) Nature 65. p. 54 (1901).

3) Es sei denn, dass man das Licht parallel auf das Gitter einfallen lässt und in der Normalen des Gitters beobachtet.

Spectrum allein in Frage kommt, für den allein also das Feld gleichmässig zu sein braucht. Man kann Cylinderlinsen vor dem Spalt so anordnen, dass die letzten beiden Brennlinien beide in die Lichtquelle fallen. Dann liegen alle in Frage kommenden Theile der Lichtquelle vom Spalt aus gesehen hinter einander, wie in dem Falle des stigmatischen Spaltbildes bei Abbildung der Lichtquelle auf dem Spalt. In diesem Falle kommt es also nur darauf an, in einer solchen Linie das Feld möglichst stark zu machen. Man würde daher die Polschuhe keilförmig mit horizontaler Schneide anordnen können, in verticaler Richtung nimmt dann die Feldstärke rascher ab, während es in der gewünschten Richtung an Ausdehnung gewinnt.

498. Die Messung der Feldstärke geschieht nach den bekannten Methoden mit einer Wismuthspirale, deren Widerstand als Function des magnetischen Feldes bekannt ist, oder durch die Quinckesche[1]) Steighöhnmethode oder endlich durch die Messung des Stromstosses, der durch das magnetische Feld in einem kleinen ebenen Leiter inducirt wird, wenn man ihn aus grösserer Entfernung plötzlich in das Feld stösst oder aus dem Felde herauszieht. Der Leiter wird zweckmässig zu einem Kreise gebogen, der nur an der Stelle unterbrochen ist, wo der Zuleitungs- und Ableitungs-Draht ansetzen. Die letzteren liegen zusammen, so dass die in ihnen inducirten electromotorischen Kräfte einander entgegenwirken.

Ist für eine Reihe von Zerlegungen einer Linie die entsprechende Reihe der Feldstärken bestimmt, so ist es nicht nöthig, bei neuen Zerlegungen anderer Linien die Feldstärke wieder zu messen, wofern man nur dafür sorgt, dass die Zerlegung der ersten Linie wieder beobachtet wird. Ihre Zerlegung dient dann eben selbst zur Messung des Feldes. Dies Verfahren ist sogar bei grösseren Feldstärken vorzuziehn, vorausgesetzt, dass die Zerlegung der Linie tadellos ist, erstens weil es weniger mühsam und zweitens weil es genauer ist.

Die Zerlegung einer Linie wächst jedenfalls sehr nahe proportional der Feldstärke. Kent[2]) und Reese[3]) behaupten zwar eine Abweichung von der Proportionalität gefunden zu haben; aber sie ist klein. Selbst wenn jedoch erheblichere Abweichungen von der Proportionalität stattfänden, so gilt doch, wie Runge und Paschen[4]) für Feldstärken von 15000 bis etwa 30000 C. G. S. constatirt haben, das Gesetz, dass die Zerlegungen verschiedener Linien mit wachsender Feldstärke in gleichem Maasse wachsen. Man kann daher alle Linien, deren Zerlegungen bei einer gewissen Feldstärke beobachtet sind, auf eine andere Feldstärke reduciren, wenn eine von den Linien bei der zweiten Feldstärke beobachtet ist. Dabei braucht weder die eine noch die andere Feldstärke bekannt zu sein. So haben Runge und Paschen alle ihre

1) G. Quincke, Wiedem. Ann. **24.** p. 383 (1885).

2) N. A. Kent, Notes on the Zeeman effect. Astrophys. J. **13.** p. 288—319 (1901).

3) H. M. Reese, Astroph. J. **12.** p. 120—135 (1900).

4) C. Runge und F. Paschen, Ueber die Strahlung des Quecksilberlichts im magnetischen Felde. Abhandl. der Berl. Akad. 1902.

Messungen an den Quecksilberlinien auf eine gewisse Feldstärke bezogen, ohne diese Feldstärke selbst zu messen. Aus den beobachteten Zerlegungen bestimmen sie dann die Feldstärke nach den Messungen Anderer.

499. Nächst der Feldstärke ist die Lichtquelle von entscheidender Bedeutung für eine feine Zerlegung der Linien im magnetischen Felde. Eine Bunsenflamme eignet sich wenig schon wegen ihres grossen Querschnittes. Man ist dann genöthigt, dem magnetischen Felde eine grössere Ausdehnung zu geben, ohne es ungleichmässig werden zu lassen, was nur durch einen Verzicht auf die Intensität des Feldes zu erreichen ist. Die Flamme eines Sauerstoffgebläses eignet sich schon besser zur Untersuchung. Am bequemsten aber ist der Inductionsfunke. Man lässt ihn in Richtung der Kraftlinien überspringen, weil er sonst durch das magnetische Feld selbst aus dem intensivsten Theil herausgedrängt wird. Die eine Electrode wird von dem einen Polschuh durch ein Glimmerblatt isolirt, die andere wird an dem andern Polschuh angebracht. H. Becquerel und H. Deslandres[1]) stopfen die zweite Electrode in ein enges Loch, welches durch den zweiten Magnetpol gebohrt ist, Runge und Paschen spannen die zweite Electrode in Form eines dünnen Blechstreifens über die Spitze des zweiten Polschuhs. Bei dieser Anordnung kann die Entfernung der Polschuhspitzen auf wenige Millimeter herabgebracht werden. Lösungen lassen sich dabei tropfenweise auf die Electroden bringen.

In den Kreis des Inductionsfunkens sind Leydener Flaschen und Selbstinduction einzuschalten, die gegeneinander abgestimmt werden müssen, um die Spectrallinien möglichst fein zu machen[2]). Ohne Selbstinduction gelingt es in vielen Fällen nicht, die Componenten der zerlegten Linie deutlich zu trennen.

Bei Anwendung von Geisslerschen Röhren ist es ebenfalls für starke Felder nothwendig den leuchtenden Theil möglichst klein zu halten. Bei horizontalen Kraftlinien stellt man zweckmässig die Capillare vertical zwischen die Pole und kann dann den oberen und unteren Theil abblenden. Für ultraviolette Strahlen muss die Capillare ein Ansatzrohr mit Quarz- oder Flussspathfenster erhalten[3]). Allerdings ist die Lichtstärke bei dieser Anordnung nicht so gross, als wenn man die Capillare „end on“ benutzt. Will man das, so muss jedenfalls die Capillare so kurz sein, dass sie nicht über den intensivsten Theil des Feldes hinausragt[4]). Die Röhre muss von den Polschuhen durch Asbest getrennt sein, wenn sie nicht Gefahr laufen soll, beim Erhitzen zu springen. Michelson schliesst die Röhre sammt den Polschuhen in einen Metallkasten, um sie gleichmässiger erhitzen zu können.

500. Als Spectralapparate können nur solche mit starkem Auflösungs-

---

1) H. Becquerel et H. Deslandres, C. R. **127**. p. 18—24 (1898).

2) G. A. Hemsalech, C. R. **129**. p. 285—288 (1899) u. s. w. Siehe diesen Band § 118 und § 216.

3) C. Runge und F. Paschen, Ueber die Strahlung des Quecksilberlichts im magnetischen Felde. Abhandl. der Berl. Akad. 1892.

4) F. Paschen, Eine Geisslersche Röhre mit Quecksilberelectroden zum Studium des Zeeman-Effectes. Phys. Zs. **1**. p. 478 (1900).

vermögen angewendet werden. Michelsons Interferentialrefractor[1]), so wie der Apparat von Perot und Fabry[2]), das Echelonspectroscop[3]) oder ein grosses Rowlandsches Gitter eignen sich für die Untersuchung. Für ultraviolette Strahlung kommt bis jetzt wohl nur das Rowlandsche Concavgitter in Frage[4]).

Michelsons Interferentialrefractor hat in den Händen von Michelson vorzügliche Resultate geliefert. Seine grössere Verwendung scheint durch die Rechnung beeinträchtigt zu werden, welche nothwendig ist, um die Beobachtungen zu reduciren. Das Echelonspectroscop ist dagegen für die Untersuchung mit dem Auge vorzüglich geeignet, ebenso der Apparat von Perot und Fabry. Was das Echelonspectroscop gegenüber dem Concavgitter auszeichnet, ist weniger die auflösende Kraft als die grössere Lichtstärke. Bei dem von Zeeman[5]) beschriebenen Echelonspectroscop z. B. ist das theoretische Trennungsvermögen $r = 280000$ (30 Glasplatten von leichtem Flintglas 7,8 mm dick in Stufen von 1 mm). Das ist weniger als das Trennungsvermögen der dritten Ordnung eines grossen Rowlandschen Gitters mit mehr als 100000 Furchen. Aber die Lichtstärke des Echelonspectroscops ist bedeutend grösser, weil beim Gitter nur ein geringer Theil des Lichtes die dritte Ordnung bildet, während der grösste Theil im directen Bilde und in den niedrigen Ordnungen zu beiden Seiten des directen Bildes vereinigt ist. Beim Echelonspectroscop dagegen bildet der grösste Theil des Lichtes der betreffenden Wellenlänge eben die beobachteten Linien.

Perot und Fabrys Apparat ist im Princip dem Echelonspectroscop ähnlich, hat aber den grossen Vorzug, dass erstens die hervorgerufenen Gangunterschiede der Wellen genau constant sind, weil sie durch wiederholte Spiegelung an denselben Flächen entstehn, und dass zweitens der Gangunterschied innerhalb viel weiterer Grenzen veränderlich ist durch Aenderung der Entfernung der spiegelnden Flächen. Indessen ist der Apparat, so weit mir bekannt ist, bis jetzt nicht zur Untersuchung der Strahlung im magnetischen Felde verwendet worden. Das Concavgitter hat den grossen Vorzug, dass das ganze Spectrum sogar in mehreren Ordnungen gleichzeitig aufgenommen werden kann[6]). Die gleichzeitig aufgenommenen Linien entsprechen dann der gleichen durchschnittlichen Feldstärke. Verschiedene Aufnahmen lassen sich auf die gleiche Feldstärke reduciren, sobald nur eine Linie ihnen gemein ist.

---

1) A. A. Michelson, Astroph. J. 6. p. 48—54 (1897). Siehe Band I, § 523 ff.

2) A. Perot et Ch. Fabry, siehe Band I, § 528 ff.

3) A. A. Michelson, The echelon spectroscope. Astrophys. J. 8. p. 37—47 (1898). Siehe Band I, § 453 ff.

4) Neuerdings ist von O. Lummer ein Apparat angegeben, der dem Echelonspectroscop noch überlegen zu sein scheint. O. Lummer, Verhandl. Phys. Ges. 3. p. 95—98 (1901); Phys. Zs. 3. p. 172—175 (1901); Arch. Néerl. (2) 6. p. 773—788 (1901); Berl. Ber. 1902, p. 11—17 (1902).

5) P. Zeeman, Some observations on the resolving power of the Michelson echelon-spectroscope. Proc. Roy. Soc. Amsterdam 1901, p. 247—251.

6) C. Runge und F. Paschen, Abhandl. der Berl. Akad. 1902. Vergl. Anm. 3. p. 630.

Die Messung der Feldstärke wird dadurch von den Aufnahmen unabhängig gemacht.

501. Zur Untersuchung des Polarisationszustandes verwendet man zweckmässig einen Kalkspath statt eines Nicol, weil im Nicol mehr Licht verloren wird. Man stellt den Kalkspath zwischen Lichtquelle und Spalt und zwar näher an die Lichtquelle, um einen grösseren Lichtkegel auszunutzen. Durch die Doppelbrechung des Kalkspaths treten dann zwei Strahlenbündel aus, die zwei virtuellen Bildern der Lichtquelle entprechen und senkrecht zu einander polarisirt sind. Sind die Spectrallinien stigmatische Bilder des Spaltes, so kann es zweckmässig sein, beide Bilder der Lichtquelle unter einander auf dem Spalt zu entwerfen, um im Spectrum die beiden Polarisationszustände gleichzeitig unter einander zu erhalten. Sind die Spectrallinien dagegen astigmatische Bilder des Spaltes, so ist es besser die beiden Bilder der Lichtquelle neben einander in der Spaltebene zu entwerfen und durch eine geringe Drehung der Fussschrauben des Stativs der abbildenden Linsen, das eine oder das andere Bild auf den Spalt zu bringen. Dabei kann wie oben beschrieben die Abbildung in der Spaltebene astigmatisch sein, wenn nur die Brennlinie dem Spalt parallel ist.

Bei Anwendung von Quarzlinsen für ultraviolette Strahlen ist es wesentlich, dass zwischen Lichtquelle und Kalkspath keine Quarzlinsen angebracht sind, weil sie für verschiedene Wellenlängen die Polarisationsebene in verschiedenem Grade drehen. Es ist dann unmöglich, den Kalkspath so zu stellen, dass für alle Wellenlängen gleichzeitig das eine Bild den Schwingungen in Richtung der Kraftlinien, das andere den Schwingungen senkrecht dazu entspricht. Geisslersche Röhren müssen daher für ultraviolette Strahlung durch ein Flussspathfenster oder durch zwei gleichdicke entgegengesetzt drehende Quarzplatten verschlossen werden. Zwischen Kalkspath und Spalt dürfen dagegen Quarzlinsen verwendet werden, da es nur auf die Richtung der Schwingungen in der Lichtquelle ankommt.

502. Für die Beobachtung der Strahlen, die in Richtung der Kraftlinien verlaufen, wird entweder der eine Magnetpol durchbohrt oder es wird ein kleines total reflectirendes Prisma vor dem einen Polschuh angebracht, das die Strahlen zwischen den Polen heraustreten lässt[1]). Die letztere Anordnung erlaubt zwar nicht die Polschuhe so nahe an einander zu bringen, hat aber den grossen Vorzug das Feld nicht ungleichmässig zu machen, wie eine Durchbohrung des Pols es thut. Die Fläche des Prismas muss durch ein dünnes Deckgläschen oder durch ein Glimmerblättchen vor der Hitze des Funkens geschützt werden. Der Polarisationszustand der den Kraftlinien parallelen Strahlen wird ebenso untersucht wie der der senkrecht zu den Kraftlinien verlaufenden. Nur muss durch eine Viertelwellenlängenplatte das circularpolarisirte Licht in eben polarisirtes verwandelt werden. Die rechts

1) N. A. Kent, Notes on the Zeeman effect. Astroph. J. 13. p. 288—319 (1901); siehe p. 310.

und links drehenden Strahlen gehen dadurch in senkrecht zu einander polarisirte Strahlen über.

503. Anstatt die analysirenden Apparate vor dem Spalt anzubringen, kann man sie für Beobachtungen mit dem Auge auch mit der Lupe vereinigen, mit der man das Spectrum betrachtet. Cornu[1]) bringt im Spectrum eine Nadel an senkrecht zu den Spectrallinien. Mit der Lupe wird nun ein Wollastonsches Prisma vereinigt, so dass zwei untereinander liegende virtuelle Bilder der Nadel entstehen, das eine entsprechend den senkrecht polarisirten Strahlen, das andere entsprechend den horizontal polarisirten. Die Dicke der Nadel ist so bemessen, dass die beiden Bilder einen gemeinsamen Rand haben. In dem senkrecht polarisirten Bilde der Nadel sind nun die senkrecht polarisirten Strahlen des Spectrums durch die Nadel abgeblendet und man sieht daher nur die horizontal polarisirten und umgekehrt. Man justirt nun das Prisma so, dass bei Ausschaltung des Feldes die Spectrallinien ohne Knick durch die beiden Nadelbilder hindurchgehen. Bei Einschaltung des magnetischen Feldes hat man dann in den beiden Nadelbildern die beiden Polarisationszustände,

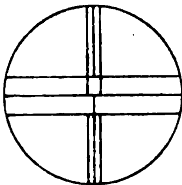


Fig. 47.

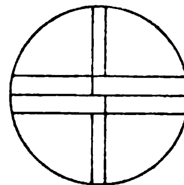


Fig. 48.

während darüber und darunter die beiden Polarisationszustände nicht getrennt sind. Ein normales Triplet giebt dann z. B. das Bild Fig. 47.

Selbst wenn die Componenten oben und unten nicht getrennt sind, so kann in den beiden mittleren Feldern doch noch die Wirkung des magnetischen Feldes deutlich wahrgenommen werden. Für die circularpolarisirten Strahlen ist noch eine Viertelwellenlängenplatte anzubringen, deren Hauptschnitte 45^0 gegen die Verticale und Horizontale bilden. Dadurch verwandeln sich die circularpolarisirten Strahlen in eben polarisirte, deren Schwingungsebene je nach dem Drehungssinn senkrecht oder horizontal liegt. Dreht man die Viertelwellenlängenplatte um 90^0, so geht die horizontale Schwingungsebene in eine senkrechte über und umgekehrt. Man erhält daher z. B. bei einem normalen Triplet das Bild Fig. 48, und bei Drehung um 90^0 vertauschen sich die Componenten in den beiden mittleren Feldern.

Am Besten befestigt man zwei Viertelwellenlängenplatten, die um 90^0 gegen einander gedreht sind, neben einander. Durch eine kleine Verschiebung geht man dann von dem einen zum andern Bilde über. Wenn das Auge die

1) A. Cornu, Sur l'observation et l'interprétation cinématique des phénomènes découverts par M. le Dr. Zeeman. C. R. **125**. p. 555—561 (1897). Vergl. auch W. König, Beobachtung des Zeemanschen Phänomens. Wiedem. Ann. **62**. p. 240—248 (1897).

Componente fixirt, die in dem einen Nadelbilde liegt, so ist die Lage der andern Componente relativ zur ersten bei diesem Uebergange um den doppelten Abstand geändert. Die Wirkung des magnetischen Feldes wird dadurch physiologisch verdoppelt.

Cornu giebt noch eine zweite Anordnung an, um die Polarisationszustände gleichzeitig zu sehen. Er bringt in der Ebene des Oculars zwei Halbe-Wellenlängen-Platten übereinander an. Bei der einen stehen die Hauptschnitte senkrecht und horizontal, bei der andern sind sie um 45° dagegen geneigt. Die letztere Platte verwandelt senkrecht polarisirtes Licht in horizontal polarisirtes und umgekehrt. Wenn man nun vor den Platten ein Nicolsches Prisma anbringt, das z. B. nur senkrecht polarisirtes Licht durchlässt, so werden oben nur die Strahlen der einen Art, unten nur die der andern durchgelassen. Um das circular polarisirte Licht zu beobachten, bringt Cornu zwei Viertelwellenlängenplatten in der Ebene des Oculars übereinander an, deren Hauptschnitte 45° mit der Verticalen bilden. Die eine Platte ist dabei gegen die andere um 90° gedreht. Dadurch ist wieder eine Vertauschung der beiden Strahlenarten bewirkt. Die rechtsdrehenden Strahlen treten durch die eine Platte vertical polarisirt hindurch, durch die anderen horizontal polarisirt. Die links drehenden Strahlen verhalten sich umgekehrt. Ein Nicol, der z. B. nur vertical polarisirtes Licht hindurchlässt, wird daher oben nur die eine, unten nur die andere Strahlenart durchlassen.

DRITTER ABSCHNITT.

Theorie der Erscheinungen.

504. Ein electrischer Strom besteht nach H. A. Lorentz in der Bewegung kleiner electrisch geladener Corpuskeln. Die Schwingungen dieser Corpuskeln um ihre Gleichgewichtslage sind es, die beim Leuchten die Lichtwellen erregen. Wenn man annimmt, dass ein solches Theilchen sich um seine Gleichgewichtslage frei bewegen kann, und mit einer Kraft, die der Ausweichung aus der Gleichgewichtslage proportional ist, in die Gleichgewichtslage gezogen wird, so würde die Bahn des Theilchens eine Ellipse sein müssen, deren Mittelpunkt in der Gleichgewichtslage liegt, die aber im übrigen im Raume irgend wie orientirt sein und beliebige Achsen haben kann und mit einer bestimmten von den Achsen und der Orientirung unabhängigen Periode beschrieben wird. Das folgt sogleich aus dem Ansatz der Differentialgleichungen:

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = -fx, \quad m\frac{d^2y}{dt^2} = -fy, \quad m\frac{d^2z}{dt^2} = -fz,$$

wo m die Masse des Theilchens und f die Kraft im Abstand 1 darstellt. Denn danach hat man in allen drei Achsenrichtungen die Sinusschwingungen

$$x = x_0 \sin\left(\sqrt{\frac{f}{m}}\,t + \alpha\right), y = y_0 \sin\left(\sqrt{\frac{f}{m}}\,t + \beta\right), z = z_0 \sin\left(\sqrt{\frac{f}{m}}\,t + \gamma\right),$$

die sich zu einer Ellipse zusammensetzen, wobei der Fall natürlich nicht aus-

geschlossen ist, dass sich die Ellipse zu einer graden Linie zusammenzieht. Wenn nun die Bewegung in einem magnetischen Felde vor sich geht, dessen Kraftlinien wir der z Achse parallel voraussetzen wollen, so tritt zu der betrachteten Kraft noch eine andere hinzu. Ist e die Ladung des Massentheilchens in electromagnetischem Maass gemessen, v seine Geschwindigkeit und H die Feldstärke, so ergiebt sich eine Kraft von der Grösse evH, deren Richtung auf den Kraftlinien und auf der Geschwindigkeit senkrecht steht. Nun ist zu unterscheiden, ob der Drehungssinn der Bewegung um die Kraftlinien der einer Rechtsschraube ist, die sich in der Richtung der magnetischen Kraft vorwärts bewegt, oder der umgekehrte. Im ersten Falle ist bei positivem e die Kraft nach dem Aeusseren der Bahn gerichtet, im zweiten Falle nach dem Innern. Bei negativem e ist es umgekehrt.

505. Wenn das Coordinatensystem so gewählt wird, dass die Drehung von der x- zur y-Axe durch den ersten Quadranten in dem Sinne einer Rechtsschraube erfolgt, die sich in der Richtung der z-Axe bewegt, so sind die Componenten der Kraft gleich

$$eH\frac{dy}{dt} \quad \text{und} \quad -eH\frac{dx}{dt}$$

und die Differentialgleichungen werden daher

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = -fx + eH\frac{dy}{dt}, \quad m\frac{d^2y}{dt^2} = -fy - eH\frac{dx}{dt}, \quad m\frac{d^2z}{dt^2} = -fz.$$

Die Projection der Bewegung auf die z-Axe bleibt ungeändert. Die Projection der Bewegung auf die xy-Ebene dagegen erfährt eine Aenderung und zwar wird durch das magnetische Feld bei positivem e eine rechtsdrehende Bewegung verzögert, eine linksdrehende beschleunigt, da bei jener die centripetale Kraft geschwächt, bei dieser gesteigert wird. Analytisch hat man, wenn $x + yi = w$ gesetzt wird

$$m\frac{d^2w}{dt^2} = -fw - eHi\frac{dw}{dt}.$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung ist

$$w = C_1 e^{n_1 ti} + C_2 e^{n_2 ti},$$

wo n_1 und n_2 die Wurzeln der Gleichung zweiten Grades sind

$$-mn^2 = -f + eHn.$$

Wenn eHn klein gegen mn^2 ist, so ist die Aenderung der Schwingungszahlen gering und man hat mit hinreichender Annäherung

$$n_1 = \sqrt{\frac{f}{m}} - \frac{1}{2}\frac{eH}{m}, \quad n_2 = -\sqrt{\frac{f}{m}} - \frac{1}{2}\frac{eH}{m}.$$

$C_1 e^{n_1 ti}$ ist alsdann eine rechtsdrehende, $C_2 e^{n_2 ti}$ eine linksdrehende Bewegung. Die Superposition beider giebt aber jetzt nicht mehr eine Ellipse wie für H gleich Null. Da mit den Nährungswerthen von n_1 und n_2

$$we^{\frac{1}{2}\frac{eH}{m}ti} = C_1 e^{\sqrt{\frac{f}{m}}ti} + C_2 e^{-\sqrt{\frac{f}{m}}ti}$$

ist, so stellt also $w e^{\frac{1}{2}\frac{eH}{m}ti}$ eine Ellipse dar, wie sie ohne Feld beschrieben wird, und w selbst entsteht aus dieser Bewegung, wenn wir uns die Ebene mit solcher Geschwindigkeit um den Nullpunkt gedreht denken, dass in der Zeit 1 der Winkel $-\frac{1}{2}\frac{eH}{m}$ beschrieben wird.[1])

506. Eine Linie von der Wellenlänge λ im Spectrum einer Lichtquelle muss sich danach durch Einwirkung des magnetischen Feldes in drei Componenten spalten. Die eine entspricht den electrischen Schwingungen in der Richtung der Kraftlinien. Ihre Periode bleibt ungeändert. Die zweite entspricht einer rechtsdrehenden Bewegung des mit der Electricität geladenen Theilchens. Ihre Schwingungszahl würde bei positivem e um $\frac{1}{2}\frac{eH}{m}$ Schwingungen in der Zeit 2π, also um $\frac{eH}{4\pi m}$ Schwingungen in der Zeiteinheit vermindert werden, bei negativem e um ebensoviel vergrössert werden. Wenn A die Lichtgeschwindigkeit bedeutet, so ist für die Wellenlänge λ die Anzahl der Schwingungen in der Zeiteinheit gleich $\frac{A}{\lambda}$. Die Aenderung der Schwingungszahl ist dann in erster Annäherung $-\frac{A}{\lambda^2}\triangle\lambda$ und daher

$$\triangle\lambda = \frac{eH\lambda^2}{4\pi m A}.$$

Die dritte Componente entspricht einer linksdrehenden Bewegung und für sie ist:

$$\triangle\lambda = -\frac{eH\lambda^2}{4\pi m A}.$$

In Richtung der Kraftlinien gesehen, muss die mittlere Componente verschwinden, weil sie in dieser Richtung keine transversalen Schwingungen aussenden kann. Die seitlichen Componenten dagegen müssen, wenn e für alle schwingenden Theilchen dasselbe Zeichen hat, circular polarisirt sein und aus dem Sinn der Circularpolarisation muss man erkennen können, ob die Ladung positiv oder negativ ist. In einer zu den Kraftlinien senkrechten Richtung gesehen, müssen die Componenten linear polarisirt sein, und zwar müssen für die mittlere Componente die Schwingungen des electrischen Vectors den Kraftlinien parallel sein, während sie für die seitlichen Componenten zu den Kraftlinien senkrecht sind. Zeeman fand diese Folgerungen bei einer grossen Anzahl von Linien bestätigt, und bei allen diesen Linien ergab sich eine negative Ladung der schwingenden Theilchen. Dies ist in Uebereinstimmung mit den Anschauungen, die man sich über die Vorgänge bei den Kathodenstrahlen gebildet hat. Auch hier stellt man sich vor, dass die Erscheinung

1) Diese Vorstellung ist von J. Larmor angegeben worden. On the theory of the magnetic influence on spectra. Phil. Mag. (5) **44**. p. 503—512 (1897). — Von der gleichen Vorstellung geht H. Becquerel aus: Sur une interprétation applicable au phénomène de Faraday et au phénomène de Zeeman. C. R. **125**. p. 679—685 (1897).

in der Bewegung negativ geladener Massentheilchen besteht, die in Folge electrostatischer Kräfte von der Kathode mit grosser Geschwindigkeit abgeschleudert werden. Durch die Ablenkung, welche die Kathodenstrahlen im magnetischen und im electrostatischen Felde erfahren, hat man das Verhältniss der Ladung zur Masse bestimmt und findet eine Zahl von ungefähr derselben Grösse, wie sie sich aus dem Abstand der drei Componenten im Spectrum ergiebt.[1])

507. Es zeigte sich indessen, dass eine grosse Anzahl von Spectrallinien nicht in der erwarteten Weise zerlegt wird. Alle Bandenlinien werden, soweit die Genauigkeit der bisherigen Spectralbeobachtungen reicht, durch das magnetische Feld nicht zerlegt.[2]) Ferner werden eine grosse Anzahl von Linien in mehr als drei Componenten zerlegt, die sich in verschiedener Weise gruppiren. Daraus würde bei Festhaltung der Anschauung von H. A. Lorentz zu schliessen sein, dass die geladenen Theilchen nicht frei um ihre Gleichgewichtslagen beweglich, sondern gegenseitig von einander beeinflusst oder mit einander gekuppelt sind. Lorentz betrachtet das System der miteinander gekuppelten Massentheilchen und stellt die Differentialgleichungen seiner Bewegung für kleine Ausweichungen aus der stabilen Gleichgewichtslage dar. Wenn das System μ Freiheitsgrade besitzt, so lässt sich seine Lage durch μ von einander unabhängige Veränderliche $p_1, p_2 \ldots p_\mu$ ausdrücken, die für die Gleichgewichtslage alle den Werth Null haben. Man kann diese Veränderlichen so wählen, dass die Differentialgleichungen der Bewegung die Form annehmen:

$$m_1 \frac{d^2 p_1}{d t^2} + f_1 p_1 = 0, \quad m_2 \frac{d^2 p_2}{d t^2} + f_2 p_2 = 0 \quad \text{u. s. w.},$$

wo $m_1, m_2 \ldots; f_1, f_2 \ldots$ positive Constante bedeuten.[3]) Die Lösung dieser Gleichungen liefert μ Schwingungsarten

$$p_1 = A_1 \sin\left(\sqrt{\frac{f_1}{m_1}}\, t + \alpha_1\right), \quad p_2 = A_2 \sin\left(\sqrt{\frac{f_2}{m_2}}\, t + \alpha_2\right), \quad \text{u. s. w.},$$

aus denen die allgemeine Bewegung durch Superposition zusammengesetzt werden kann. Die Zahl der Schwingungen in 2π Secunden ist $\sqrt{\frac{f_1}{m_1}}$, $\sqrt{\frac{f_2}{m_2}}$, u. s. w. Durch die Einwirkung des magnetischen Feldes werden Kräfte hinzutreten, die für jedes der geladenen Massentheilchen der Feldstärke und der Geschwindigkeit proportional sind und auf der Geschwindigkeit senkrecht stehen. Die Verschiebung des Angriffspunktes einer Kraft hat daher keine Componente in Richtung der Kraft, d. h. das magnetische Feld leistet keine Arbeit. Drückt man die Kraft durch $p_1, p_2 \ldots$ aus, so muss sie bis auf

---

1) Vergl. unten § 533.

2) Man muss allerdings aus den Versuchen von Righi und Cotton indirect auf eine geringe Zerlegung schliessen, wenn sie auch im Spectrum nicht wahrgenommen wird.

3) Vergl. z. B. E. J. Routh, Elementary rigid dynamics. Bd. I, Art. 459.

Glieder höherer Ordnung eine lineare Function von $\frac{dp_1}{dt}, \frac{dp_2}{dt}, \ldots$ sein, durch welche ja die Componenten der Geschwindigkeit eines Theilchens linear ausgedrückt werden können. Die Gleichungen der Bewegung nehmen daher die Form an

$$m_1 \frac{d^2 p_1}{dt^2} + f_1 p_1 = c_{11} \frac{dp_1}{dt} + c_{12} \frac{dp_2}{dt} + \ldots + c_{1\mu} \frac{dp_\mu}{dt}$$
$$m_2 \frac{d^2 p_2}{dt^2} + f_2 p_2 = c_{21} \frac{dp_1}{dt} + c_{22} \frac{dp_2}{dt} + \ldots + c_{2\mu} \frac{dp_\mu}{dt}$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

Hier drückt $\Sigma \left(c_{\alpha 1} \frac{dp_1}{dt} + c_{\alpha 2} \frac{dp_2}{dt} + \ldots + c_{\alpha \mu} \frac{dp_\mu}{dt} \right) dp_\alpha$ die Arbeit aus, welche die Kräfte des magnetischen Feldes im Zeittheilchen dt leisten, und da diese Arbeit für beliebige Werthe von $\frac{dp_1}{dt}, \frac{dp_2}{dt}, \ldots$ verschwinden muss, so hat man

$$c_{\alpha\alpha} = 0 \qquad c_{\alpha\beta} = -c_{\beta\alpha}.$$

Zur Integration setzt man $p_\alpha = a_\alpha c^{int}$. Man erhält dann die μ-Gleichungen

$$(1) \quad \begin{aligned} &(-m_1 n^2 + f_1) a_1 - (c_{12} a_2 + c_{13} a_3 + \ldots + c_{1\mu} a_\mu) in = 0 \\ &(-m_2 n^2 + f_2) a_2 - (c_{21} a_1 + a_{23} a_3 + \ldots + c_{2\mu} a_\mu) in = 0 \end{aligned}$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

Diese Gleichungen sind in $a_1\, a_2 \ldots a_\mu$ linear und können durch Werthe dieser Grössen, die nicht alle Null sind, dann und nur dann erfüllt werden, wenn n so bestimmt ist, dass die Determinante des Gleichungssystems verschwindet, was eine Gleichung 2μ ten Grades für n liefert. Ohne magnetisches Feld geht diese Gleichung über in

$$(m_1 n^2 - f_1)(m_2 n^2 - f_2) \ldots (m_\mu n^2 - f_\mu) = 0,$$

mit den Wurzeln

$$n_1 = \pm \sqrt{\frac{f_1}{m_1}}, \quad n_2 = \pm \sqrt{\frac{f_2}{m_2}}, \quad \ldots\ldots \; n_\mu = \pm \sqrt{\frac{f_\mu}{m_\mu}},$$

d. h. das Spectrum des ausgesandten Lichtes muss ohne magnetisches Feld den Schwingungszahlen $\sqrt{\frac{f_1}{m_1}}, \sqrt{\frac{f_2}{m_2}}, \ldots \sqrt{\frac{f_\mu}{m_\mu}}$ entsprechen.

508. Bei Einwirkung des Feldes ändern sich die Wurzeln der Gleichung man kann aber von vorne herein Verschiedenes über sie aussagen. Da $c_{\alpha\beta} = -c_{\alpha\beta}$ ist, so bleibt der Werth der Determinante des Systems (1) ungeändert, wenn man i in $-i$ oder wenn man n in $-n$ verwandelt. Denn dabei vertauschen sich nur die Horizontal- mit den Verticalreihen. Folglich ist die Gleichung in n reell und enthält nur grade Potenzen von n. Man kann ferner zeigen, dass die μ Werthe von n^2, welche der Gleichung genügen, alle reell und positiv sind. Wäre nämlich ein complexer Werth dabei, so würden sich für diesen Werth die Gleichungen (1) ebenfalls durch passende Wahl von $a_1, a_2 \ldots a_\mu$ befriedigen lassen, wobei ein Proportionalitätsfactor willkürlich bleibt, da die Gleichungen homogen sind. Die Verhältnisse der Grössen $a_1, a_2 \ldots a_\mu$ brauchten

dabei nicht reell zu sein. Man multiplicire nun die Gleichungen (1) der Reihe nach mit den conjugirten Werthen $\bar{a}_1, \bar{a}_2, \ldots \bar{a}_\mu$ und addire sie, so folgt

$$(2) \qquad \sum_\alpha (-m_\alpha n^2 + f_\alpha) a_\alpha \bar{a}_\alpha = \sum_{\alpha<\beta} c_{\alpha\beta}(a_\alpha \bar{a}_\beta - a_\beta \bar{a}_\alpha) i n.$$

Auf der rechten Seite ist die Summe über alle Combinationen zu erstrecken, bei denen $\alpha < \beta$ ist. Diese Gleichung (2) ist vom zweiten Grade in n und hat reelle Coefficienten. Denn schreibt man

$$a_\alpha = u_\alpha + v_\alpha i,$$

so ist $$a_\alpha \bar{a}_\alpha = u_\alpha^2 + v_\alpha^2, \ (a_\alpha \bar{a}_\beta - a_\beta \bar{a}_\alpha) i = 2 u_\alpha v_\beta - 2 v_\alpha u_\beta.$$

Da nun die linke Seite von (2) für $n = 0$ positiv, für hinreichend grosse Werthe von n dagegen negativ wird, so sind die beiden Wurzeln nothwendig reell. Das Verschwinden der Determinante liefert daher nothwendig μ positive Werthe für n^2. Diesen Werthen entsprechen μ-Linien im Spectrum, ohne den Fall auszuschliessen, dass einige unter ihnen oder auch alle zusammenfallen. Endlich weiss man noch von vorne herein, dass die μ-Werthe von n^2 stetige Functionen der Feldstärke sein müssen. Denn der Coefficient der höchsten Potenz von n^2, die in der Gleichung vorkommt, ist von der Feldstärke unabhängig, während die übrigen Coefficienten sich stetig mit der Feldstärke ändern. Die μ-Linien können sich also bei continuirlicher Aenderung der Feldstärke nur stetig verschieben, und wenn ohne Feld mehrere der Schwingungszahlen einander gleich sind, so müssen im Allgemeinen beim Einschalten des Feldes in der Nähe der betreffenden Stelle ebenso viel verschiedene Componenten erscheinen, als Schwingungszahlen einander gleich waren.

509. Zunächst werde der Fall betrachtet, wo eine der Schwingungszahlen z. B. $n_1 = \sqrt{\frac{f_1}{m_1}}$ von den übrigen verschieden ist. Ohne magnetisches Feld ist dann die Schwingung möglich

$$p_1 = a_1 e^{n_1 t i}, \ a_2 = a_3 \ldots = a_\mu = 0,$$

a_1 ist dabei willkürlich. Für kleine Werthe der Grössen c setzen wir nun in erster Annäherung $n = n_1$, $a_2 = a_3 \ldots = a_\mu = 0$, und rechnen damit eine zweite Annäherung aus, indem wir diese Werthe in die Gleichungen (1) in die mit den Grössen c multiplicirten Glieder einsetzen. Es ergiebt sich dann in zweiter Annäherung:

$$a_2 = \frac{c_{21}}{m_2(n_2^2 - n_1^2)} i n_1 a_1, \quad a_3 = \frac{c_{31}}{m_3(n_3^2 - n_1^2)} i n_1 a_1, \quad \ldots a_\mu = \frac{c_{\mu 1}}{m_\mu(n_\mu^2 - n_1^2)} i n_1 a_1.$$

Diese Näherungswerthe in die erste der Gleichungen (1) in den mit den Grössen c multiplicirten Gliedern eingesetzt ergeben, nach Weghebung von a_1, für n^2 den Näherungswerth

$$n^2 = n_1^2 - \left[\frac{c_{12}^2}{m_1 m_2 (n_2^2 - n_1^2)} + \frac{c_{13}^2}{m_1 m_3 (n_3^2 - n_1^2)} + \ldots + \frac{c_{1\mu}^2}{m_1 m_\mu (n_\mu^2 - n_1^2)}\right] n_1^2,$$

oder bis auf Glieder höherer Ordnung

$$n = n_1 - \frac{1}{2}\left[\frac{c_{12}^2}{m_1 m_2 (n_2^2 - n_1^2)} + \frac{c_{13}^2}{m_1 m_3 (n_3^2 - n_1^2)} + \ldots + \frac{c_{1\mu}^2}{m_1 m_\mu (n_\mu^2 - n_1^2)}\right] n_1.$$

Das magnetische Feld müsste daher eine Verschiebung der Linie hervorrufen, die in erster Annäherung dem Quadrat der Feldstärke proportional ist. Eine Spaltung der Linie in mehrere Componenten dürfte dagegen nicht eintreten. Eine solche Verschiebung ist bisher nicht wahrgenommen; vielleicht ist sie zu klein, um beobachtet zu werden. Bei gleichen Werthen von c müsste die Verschiebung gross werden, wenn n_1 einer der andern Schwingungszahlen z. B. n_2 sehr nahe kommt und zwar müsste, wenn $n_2 > n_1$, die Aenderung negativ sein und umgekehrt, d. h. die Linien müssen sich abzustossen scheinen.

510. Wenn n_1 gleich n_2 aber von den andern Schwingungszahlen verschieden ist, so ist bei ausgeschaltetem Felde die Schwingung möglich

$$p_1 = a_1 e^{i n_1 t} \quad \text{und} \quad p_2 = a_2 e^{i n_1 t}, \quad a_3 = a_4 = \ldots = a_\mu = 0,$$

a_1 und a_2 sind hier willkürlich. Für kleine Werthe von c setzt man wieder in den mit den Grössen c multiplicirten Gliedern die erste Annäherung

$$n = n_1, \; a_3 = a_4 = \ldots = a_\mu = 0$$

ein und findet damit

$$m_3 (m_3^2 - n_1^2) a_3 = (c_{31} a_1 + c_{32} a_2) i n_1.$$

. . . .

Setzt man diese Ausdrücke für $a_3 \ldots a_\mu$ in die ersten beiden der Gleichungen (1) ein, so nehmen diese die Form an

$$m_1 (n^2 - n_1^2) a_1 + i n_1 c_{12} a_2 = \text{Grössen 2. Ordn. in c}$$

$$i n_1 c_{21} a_1 + m_2 (n^2 - n_1^2) a_2 = \text{Grössen 2. Ordn. in c}$$

Multiplicirt man nun die erste Gleichung mit $m_2 (n^2 - n_1^2)$, die zweite mit $-i n_1 c_{12}$ und addirt, um auf der linken Seite a_2 zu eliminiren, so erhält man auf der linken Seite

$$(m_1 m_2 [n^2 - n_1^2]^2 - c_{12}^2 n_1^2) a_1.$$

Auf der rechten Seite erhält man Glieder von der Ordnung $(n^2 - n_1^2) c^2$ und von der Ordnung c^3. Also ist bis auf Grössen dritter Ordnung

$$m_1 m_2 (n^2 - n_1^2)^2 = c_{12}^2 n_1^2,$$

mithin bis auf Grössen zweiter Ordnung

$$n^2 - n_1^2 = \pm \frac{c_{12} n_1}{\sqrt{m_1 m_2}}$$

oder

$$n = n_1 \pm \frac{1}{2} \frac{c_{12}}{\sqrt{m_1 m_2}}.$$

Das magnetische Feld spaltet die Linie also in zwei Componenten, die beide gleich weit von der ungestörten Linie entfernt sind, wenn man von Gliedern zweiter Ordnung absieht. Der Abstand der Componenten ist in erster Annäherung der Feldstärke proportional. Ein solcher Fall von Zweitheilung ist bei der Quecksilberlinie 2536 beobachtet worden. Allerdings kann man nie mit Sicherheit wissen, ob nicht in Wirklichkeit mehr als zwei Componenten vorhanden sind, die aber zwei Stellen sehr nahe liegen.

511. In ähnlicher Weise findet man in dem Falle, wo die Schwingungszahl n_1 gleich n_2 und n_3 aber von den übrigen verschieden ist, ohne Feld die Schwingung

$$p_1 = a_1 e^{in_1t}, \quad p_2 = a_2 e^{in_1t}, \quad p_3 = a_3 e^{in_1t}.$$

Indem man nun wieder in den mit den Grössen c multiplicirten Gliedern $n = n_1$ und $a_4 = a_5 = \ldots = a_\mu = 0$ setzt, ergeben sich $a_4, a_5, \ldots a_\mu$ als lineare Functionen von a_1, a_2, a_3, die von erster Ordnung in den Grössen c sind. Werden diese in die ersten drei Gleichungen eingesetzt, so ergeben sie:

$$m_1(n^2 - n_1^2)a_1 + in_1c_{12}a_2 + in_1c_{13}a_3 = \text{Grössen 2. Ordn. in c}$$
$$in_1c_{21}a_1 + m_2(n^2 - n_1^2)a_2 + in_1c_{23}a_3 = \text{Grössen 2. Ordn. in c}$$
$$in_1c_{31}a_1 + in_1c_{32}a_2 + m_3(n^2 - n_1^2)a_3 = \text{Grössen 2. Ordn. in c}$$

Durch Elimination von a_2 und a_3 folgt alsdann:

$$(m_1m_2m_3(n^2 - n_1^2)^3 - n_1^2[m_1c_{23}^2 + m_2c_{13}^2 + m_3c_{12}^2](n^2 - n_1^2))a_1$$
$$= \text{Grössen von der Ordnung: } c^4,\ (n^2 - n_1^2)c^3,\ (n^2 - n_1^2)^2c^2.$$

Bis auf Glieder 2. Ordn. in c hat man daher die drei Werthe von $n^2 - n_1^2$:

$$n^2 - n_1^2 = 0, \quad n^2 - n_1^2 = \pm n_1\sqrt{\frac{c_{23}^2}{m_2m_3} + \frac{c_{13}^2}{m_1m_3} + \frac{c_{12}^2}{m_1m_2}}$$

oder

$$n = n_1, \quad n = n_1 \pm \frac{1}{2}\sqrt{\frac{c_{23}^2}{m_2m_3} + \frac{c_{13}^2}{m_1m_3} + \frac{c_{12}^2}{m_1m_2}}.$$

Das magnetische Feld spaltet die Linie also in drei Componenten, von denen die mittlere bis auf Grössen zweiter Ordnung dieselbe Schwingungszahl besitzt, wie die ursprüngliche Linie. Die andern beiden liegen bis auf Grössen 2. Ordnung gleich weit von der mittleren entfernt und ihr Abstand ist in erster Annäherung der Feldstärke proportional. Diese Dreitheilung wird bei vielen Linien beobachtet. Auch der Fall der freien Bewegung der Massentheilchen um eine Gleichgewichtslage ist hierunter enthalten.

512. Allgemein ergiebt sich, wenn r unter den Schwingungszahlen einander gleich sind, z. B. $n_1 = n_2 = \ldots = n_r$ (aber $n_1 \lesseqgtr n_{r+1} \ldots n_1 \lesseqgtr n_\mu$):

$$m_1(n^2 - n_1^2)a_1 + inc_{12}a_2 + \ldots + in_1c_{1r}a_r = \text{Grössen 2. Ordn. in c}$$
$$in_1c_{21}a_1 + m_2(n^2 - n_1^2)a_2 + \ldots + in_1c_{2r}a_r = \text{Grössen 2. Ordn. in c}$$
$$\vdots$$
$$in_1c_{r1}a_1 + \ldots\ldots + m_r(n^2 - n_1^2)a_r = \text{Grössen 2. Ordn. in c}$$

Bezeichnet D die Determinante der linken Seiten und $D_1 D_2 \ldots D_r$ die Unterdeterminanten der ersten Verticalreihe, so folgt durch Multiplication der Gleichungen mit $D_1 \ldots D_r$ und Addition:

$$D \cdot a_1 = \text{Grössen von der Ordn. } D_\alpha c^2.$$

Nun besteht D aus Gliedern von der Ordn. $D_1(n^2 - n_1^2)$ und $D_\alpha c$. Bis auf Glieder, die in c von zweiter Ordnung sind, erhält man also die Werthe von $n^2 - n_1^2$, wenn man $D = 0$ setzt. Die Determinante D bleibt wegen der Relation $c_{\alpha\beta} = -c_{\alpha\beta}$ ungeändert, wenn man die Grössen c ins Entgegengesetzte verwandelt. Daraus folgt, dass bei der Entwicklung alle Glieder in

den Grössen c von grader Dimension sind. Setzt man $n^2 - n_1^2 = u$, so sind andererseits alle Glieder von der Dimension r in den Grössen u und c. Wir dividiren nun alle Horizontalreihen durch n_1, ferner die erste Horizontal- und Verticalreihe durch $\sqrt{m_1}$, die zweite Horizontal- und Verticalreihe durch $\sqrt{m_2}$ u. s. w., sodass die Determinante die Form annimmt:

$$\begin{matrix} \frac{u}{n_1}, & i\frac{c_{12}}{\sqrt{m_1 m_2}}, & \ldots & i\frac{c_{1r}}{\sqrt{m_1 m_r}} \\ i\frac{c_{21}}{\sqrt{m_2 m_1}}, & \frac{u}{n_1}, & \ldots & i\frac{c_{2r}}{\sqrt{m_2 m_r}} \\ \vdots \\ i\frac{c_{r1}}{\sqrt{m_1 m}}, & \ldots & \ldots & \frac{u}{n_1}. \end{matrix}$$

Die Entwicklung der Determinante muss daher die Folgende sein:

$$\left(\frac{u}{n_1}\right)^r + A\left(\frac{u}{n_1}\right)^{r-2} + B\left(\frac{u}{n_1}\right)^{r-4} + \ldots,$$

wo A in den Grössen $\frac{c_{\alpha\beta}}{\sqrt{m_\alpha m_\beta}}$ von der 2. Dimension ist, B von der 4. Dimension u. s. w. Die Gleichung $D = 0$ muss uns bis auf Grössen zweiter Ordnung die r Werthe von u liefern und es ist oben gezeigt, dass diese Wurzeln alle reell sind. Wenn r grade ist, so enthält die Gleichung nur grade Potenzen von u. Es müssen dann also je zwei Wurzeln u einander entgegengesetzt sein. Wenn r ungrade ist, so enthält die Gleichung nur ungrade Potenzen von u. Dann ist eine der Wurzeln gleich Null und die übrigen sind zu je zweien einander entgegengesetzt. Zwei entgegengesetze Werthe von u entsprechen zwei Schwingungszahlen, die von n_1 nach oben und unten um gleiche Beträge abweichen. Denn $\frac{u}{n_1} = \pm\delta_\alpha$ d. h. $n^2 - n_1^2 = \pm\delta_\alpha n_1$ liefert bis auf Grössen zweiter Ordnung

$$n = n_1 \pm \frac{1}{2}\delta_\alpha$$

Dabei ist δ_α in den Grössen $\frac{c_{\alpha\beta}}{\sqrt{m_\alpha m_\beta}}$ von der ersten Ordnung und nur von diesen, nicht von n_1 abhängig. Im Spectrum erhalten wir also das folgende Bild.

Das magnetische Feld zerlegt die Linie in r Componenten, die sich symmetrisch zu dem Ort der ursprünglichen Linie anordnen. Die Abstände wachsen proportional der Feldstärke. Für ungrade Werthe von r liegt eine Componente an dem ursprünglichen Ort der Linie. Dabei ist von den Gliedern 2. Ordnung in c abgesehen.

Die beobachteten Zerlegungen stimmen mit diesen Schlussfolgerungen überein[1]). Es kommen Zerlegungen bis zu 14 Componenten vor, die, so weit

1) A. Michelson berichtet allerdings über zwei Fälle, die mit der theoretischen Erörterung gar nicht übereinstimmen. Bei der gelben Kupferlinie (5782? oder 5700? die Wellenlänge ist nicht angegeben) und der grünen Magnesiumlinie (5340) zieht sich die mittlere Gruppe der Componenten mit wachsender Feldstärke angeblich zusammen zu einer einzigen feinen Componente. Astrophys. J. 8. p. 46 (1898) und Nat. 59. p. 441 (1899).

die Genauigkeit der Beobachtungen reicht, symmetrisch zu dem ursprünglichen Ort der Linie angeordnet sind.

Damit übrigens die Componenten vollkommen scharf seien, muss man annehmen, dass die Wurzeln der Gleichung $D = 0$ ungeändert bleiben, wenn das schwingende System seine Orientirung gegen die Richtung des magnetischen Feldes ändert, es sei denn dass man eine bestimmte Orientirung voraussetzen wollte, die durch das magnetische Feld hervorgerufen wird. Denn man hat es ja gleichzeitig mit einer sehr grossen Anzahl von schwingenden Systemen derselben Art zu thun. Denkt man sich die Orientirung geändert, so bleiben die Grössen m_α, f_α ungeändert; die Grössen c aber ändern sich und es kommt darauf an, dass die Determinante D dabei ungeändert bleibt. Ist das nicht der Fall, so werden die Componenten für verschieden orientirte Systeme an verschiedenen Stellen liegen, und die Gesammtwirkung wird die von breiten Componenten sein. Breite Componenten werden z. B. bei der Quecksilberlinie 3650 beobachtet, bei der möglicher Weise ein solcher Fall vorliegt.

513. Auf einem anderen Wege hat W. Voigt die Erscheinungen theoretisch zu verfolgen gelehrt. Er geht von den Gleichungen aus, die in der electromagnetischen Lichttheorie aufgestellt werden, um die Dispersion und die magnetische Drehung der Polarisationsebene zu erklären. Die Lichtschwingungen in einem isotropen Dielectricum können nach Hertz durch die Gleichungen

$$\frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial t} = v\left(\frac{\partial \mathfrak{Y}}{\partial z} - \frac{\partial \mathfrak{Z}}{\partial y}\right); \quad \frac{\partial \mathfrak{X}}{\partial t} = v\left(\frac{\partial N}{\partial y} - \frac{\partial M}{\partial z}\right)$$ [1)]

und die entsprechenden, durch gleichzeitige cyklische Vertauschung von L, M, N; X, Y, Z; $\mathfrak{L}, \mathfrak{M}, \mathfrak{N}$ und $\mathfrak{X}, \mathfrak{Y}, \mathfrak{Z}$ hervorgehenden Gleichungen dargestellt werden. X, Y, Z und L, M, N bedeuten dabei die Componenten der electrischen und magnetischen Kraft, $\mathfrak{X}, \mathfrak{Y}, \mathfrak{Z}$ und $\mathfrak{L}, \mathfrak{M}, \mathfrak{N}$ die der electrischen und magnetischen Polarisation. $\mathfrak{L}, \mathfrak{M}, \mathfrak{N}$ sind nicht merklich von L, M, N verschieden: dagegen ist der Zusammenhang der electrischen Polarisation $\mathfrak{X}, \mathfrak{Y}, \mathfrak{Z}$ mit der electrischen Kraft nicht so einfach. Die Untersuchung der Dispersion des Lichtes führt dazu, zwischen $\mathfrak{X}, \mathfrak{Y}, \mathfrak{Z}$ und X, Y, Z den folgenden Zusammenhang aufzustellen:

$$\mathfrak{X} = X + \Sigma \mathfrak{X}_h, \quad \mathfrak{Y} = Y + \Sigma \mathfrak{Y}_h, \quad \mathfrak{Z} = Z + \Sigma \mathfrak{Z}_h,$$

wo die Grössen $\mathfrak{X}_h, \mathfrak{Y}_h, \mathfrak{Z}_h$ einer Gleichung von der Form

$$\mathfrak{X}_h + a_h \frac{\partial \mathfrak{X}_h}{\partial t} + b_h \frac{\partial^2 \mathfrak{X}_h}{\partial t^2} = \varepsilon_h X$$

genügen, in der a_h, b_h, ε_h positive Grössen sind. Bei langsamen Veränderungen der Grössen $\mathfrak{X}_h, \mathfrak{Y}_h, \mathfrak{Z}_h$ kann alsdann $\mathfrak{X}_h = \varepsilon_h X$, $\mathfrak{Y} = \varepsilon_h Y$, $\mathfrak{Z} = \varepsilon_h Z$ und damit $\mathfrak{X} = \varepsilon X$, $\mathfrak{Y} = \varepsilon Y$, $\mathfrak{Z} = \varepsilon Z$ $(\varepsilon = 1 + \Sigma \varepsilon_h)$ gesetzt werden, sodass ε die Dielectrici-

1) Das Coordinatensystem ist hier als ein rechtsdrehendes angenommen, d. h. eine Rechtsschraube, die sich in der Richtung der z-Achse bewegt, dreht sich in dem Sinne von der positiven x-Axe zur positiven y-Axe durch den ersten Quadranten. Hertz legt ein linksdrehendes System zu Grunde. Deshalb haben bei ihm die rechten Seiten das entgegengesetzte Zeichen.

tätsconstante bedeutet. $\mathfrak{X}_h, \mathfrak{Y}_h, \mathfrak{Z}_h$ stellt eine Eigenschwingung des Mediums dar. Denn für $X = Y = Z = 0$ haben wir

$$\mathfrak{X}_h + a_h \frac{\partial \mathfrak{X}_h}{\partial t} + b_h \frac{\partial^2 \mathfrak{X}_h}{\partial t^2} = 0 \text{ u. s. w.}$$

also in complexer Form

$$\mathfrak{X}_h = A_h e^{nt} \text{ u. s. w.}, \quad n = -\frac{1}{2}\frac{a_h}{b_h} \pm i \sqrt{\frac{1}{b_h} - \frac{1}{4}\left(\frac{a_h}{b_h}\right)^2}$$

oder

$$\mathfrak{X}_h = A_h e^{-\frac{1}{2}\frac{a_h}{b_h}t} \cdot e^{\pm i\sqrt{\frac{1}{b_h} - \frac{1}{4}\left(\frac{a_h}{b_h}\right)^2}\, t}.$$

Es stellt also $\frac{1}{2}\frac{a_h}{b_h}$ die Dämpfungsconstante dar, die wir als klein gegen $\frac{1}{b_h}$ voraussetzen, so dass man $\frac{1}{4}\left(\frac{a_h}{b_h}\right)^2$ gegen $\frac{1}{b_h}$ vernachlässigen kann. Dann ist $2\pi\sqrt{b_h}$ die Schwingungsperiode der betreffenden Eigenschwingung. Die Grösse b_h entspricht also dem, was bei der Bewegung des geladenen Massentheilchens oben mit $\frac{m}{f}$ bezeichnet worden ist. Wir hätten also dieselbe Gleichung wie oben, nur dass hier noch eine Dämpfung in die Betrachtung eingeführt ist.

Um die Einwirkung des magnetisches Feldes auf die Eigenschwingungen darzustellen, wollen wir die Kraftlinien pararell der z-Achse annehmen und führen dann ebenso wie oben die Componenten einer Kraft ein, die auf der magnetischen Kraft und auf dem Vector $\frac{\partial \mathfrak{X}_h}{\partial t}, \frac{\partial \mathfrak{Y}_h}{\partial t}, \frac{\partial \mathfrak{Z}_h}{\partial t}$ senkrecht steht und dem Product der beiden proportional ist. Die Gleichungen der Eigenschwingungen erhalten dadurch die Gestalt:

$$\mathfrak{X}_h + a_h \frac{\partial \mathfrak{X}_h}{\partial t} + b_h \frac{\partial^2 \mathfrak{X}_h}{\partial t^2} + c_h R \frac{\partial \mathfrak{Y}_h}{\partial t} = 0$$

$$\mathfrak{Y}_h + a_h \frac{\partial \mathfrak{Y}_h}{\partial t} + b_h \frac{\partial^2 \mathfrak{Y}_h}{\partial t^2} - c_h R \frac{\partial \mathfrak{X}_h}{\partial t} = 0$$

$$\mathfrak{Z}_h + a_h \frac{\partial \mathfrak{Z}_h}{\partial t} + b_h \frac{\partial^2 \mathfrak{Z}_h}{\partial t^2} = 0$$

R bedeutet dabei die Feldstärke und das Verhältniss $\frac{c_h}{b_h}$ entspricht dem, was oben bei der Bewegung des geladenen Massentheilchens mit $\frac{e}{m}$ bezeichnet worden ist. Was die Eigenschwingungen betrifft, so können wir hier nun dieselben Schlussfolgerungen machen wie oben. Die Componente $\mathfrak{Z}_h$ bleibt ungeändert, während für die Componenten $\mathfrak{X}_h$ und $\mathfrak{Y}_h$ zwei geänderte Schwingungszahlen entstehen. Die Gleichungen sind nur durch die Einführung der Dämpfung ein wenig modificirt. Multiplicirt man die zweite Gleichung mit i, addirt sie zu der ersten und setzt $\mathfrak{X}_h + \mathfrak{Y}_h i = w$, so erhält man für w die Gleichung

$$w + (a_h - i c_h R)\frac{\partial w}{\partial t} + b_h \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} = 0,$$

also
$$w = c_1 e^{n_1 t i} + c_2 e^{n_2 t i},$$
wo n_1 und n_2 die Wurzeln der Gleichung
$$1 + (c_h R + a_h i) n - b_h n^2 = 0$$
sind. Für kleine Werthe von $c_h R$ und a_h hat man bis auf Grössen zweiter Ordnung
$$n_1 = \sqrt{\frac{1}{b_h}} + \frac{1}{2}\frac{c_h}{b_h} R + \frac{1}{2}\frac{a_h}{b_h} i$$
$$n_2 = -\sqrt{\frac{1}{b_h}} + \frac{1}{2}\frac{c_h}{b_h} R + \frac{1}{2}\frac{a_h}{b_h} i$$
Wir haben damit dieselben Gleichungen wie oben, nur dass in dem Ausdruck für w noch der Dämpfungsfactor $e^{-\frac{1}{2}\frac{a_h}{b_h} t}$ hinzutritt. Im Emissionsspectrum würden wir an Stelle der einen Linie drei Linien erhalten.

514. So weit giebt uns diese Theorie nichts Neues. Einen weiteren Aufschluss über die eintretenden Erscheinungen erhalten wir dagegen, wenn wir Lichtwellen betrachten, die das Dielectricum durchsetzen und nun durch das Mitschwingen modificirt werden. Im magnetischen Felde haben wir dann die Gleichungen
$$(1)\begin{cases} \mathfrak{X} = X + \Sigma \mathfrak{X}_h, \quad \mathfrak{Y} = Y + \Sigma \mathfrak{Y}_h, \quad \mathfrak{Z} = Z = \Sigma \mathfrak{Z}_h \\ \mathfrak{X}_h + a_h \frac{\partial \mathfrak{X}_h}{\partial t} + b_h \frac{\partial^2 \mathfrak{X}_h}{\partial t^2} + c_h R \frac{\partial \mathfrak{Y}_h}{\partial t} = \varepsilon_h X \\ \mathfrak{Y}_h + a_h \frac{\partial \mathfrak{Y}_h}{\partial t} + b_h \frac{\partial^2 \mathfrak{Y}_h}{\partial t^2} - c_h R \frac{\partial \mathfrak{X}_h}{\partial t} = \varepsilon_h Y \\ \mathfrak{Z}_h + a_h \frac{\partial \mathfrak{Z}_h}{\partial t} + b_h \frac{\partial^2 \mathfrak{Z}_h}{\partial t^2} = \varepsilon_h Z \end{cases}$$
die zu den Hertzschen Gleichungen hinzutreten. Der Vector X, Y, Z erzwingt die Schwingungen $\mathfrak{X}_h, \mathfrak{Y}_h, \mathfrak{Z}_h$, die ihrerseits die electrische Polarisation $\mathfrak{X}, \mathfrak{Y}, \mathfrak{Z}$ und dadurch in Folge der Hertzschen Gleichungen L, M, N und damit wieder X, Y, Z beeinflussen.

Zunächst werde der Fall betrachtet, wo die Lichtwellen in der Richtung der magnetischen Kraftlinien fortschreiten. Alle vorkommenden Grössen sind dann nur von t und von z abhängig, und in complexer Form kann man für gedämpfte Sinuswellen die Abhängigkeit der Componenten von t und z dadurch darstellen, dass man sie gleich $e^{in(t - z/o)}$ multiplicirt mit einem von t und z unabhängigen Factor setzt. Dabei ist n reell und stellt die Anzahl der Schwingungen in 2π Secunden dar. Die Constante o dagegen ist complex und enthält zugleich die Fortpflanzungsgeschwindigkeit und den Absorptionscoefficienten. Bringt man $\frac{1}{o}$ auf die Form $\frac{1}{\omega} - \frac{\varkappa}{n} i$, so ist
$$e^{in(t - z/o)} = e^{in(t - z/\omega)} e^{-\varkappa z}.$$
Der erste Factor ändert sich nicht, wenn t um t′ und zugleich z um $\omega t'$ zunimmt. Der zweite Factor nimmt bei positiven Werthen von $\varkappa$ mit wachsen-

dem z ab. Die Phase der Welle rückt also, wenn ω positiv angenommen wird, mit der Geschwindigkeit ω in Richtung der z-Axe entlang, während zugleich die Amplitude proportional $e^{-\varkappa z}$ abnimmt, d. h. für die Einheit der Länge sich jedesmal auf den Bruchtheil $e^{-\varkappa}$ ihres Betrages reducirt.

Bei dieser Abhängigkeit von z und t wird

$$\frac{\partial \mathfrak{X}_h}{\partial t} = n i \mathfrak{X}_h, \quad \frac{\partial^2 \mathfrak{X}_h}{\partial t^2} = -n^2 \mathfrak{X}_h,$$

und dieselben Gleichungen gelten für die anderen Componenten. Ferner ist

$$\frac{\partial X}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial X}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial X}{\partial z} = -\frac{n}{o} i X,$$

und ähnlich für die anderen Componenten.

Wir befriedigen daher die sämmtlichen Gleichungen, wenn wir setzen:

$$Z = 0, \ N = 0; \ \mathfrak{Z} = 0, \ \mathfrak{Z}_h = 0$$

$$n i L = -v \frac{n}{o} i Y, \quad n i \mathfrak{X} = +v \frac{n}{o} i M, \quad \mathfrak{X}_h (1 + a_h n i - b_h n^2) + c_h R n i \mathfrak{Y}_h = \varepsilon_h X$$

$$n i M = +v \frac{n}{o} i X, \quad n i \mathfrak{Y} = -v \frac{n}{o} i L, \quad \mathfrak{Y}_h (1 + a_h n i - b_h n^2) - c_h R n i \mathfrak{X}_h = \varepsilon_h Y$$

oder nach Elimination von L und M

$$\mathfrak{X} = \left(\frac{v}{o}\right)^2 X, \ \mathfrak{Y} = \left(\frac{v}{o}\right)^2 Y \text{ und } (\mathfrak{X}_h \pm \mathfrak{Y}_h i)(1 + a_h n i - b_h n^2 \pm c_h R n) = \varepsilon_h (X \pm Y i).$$

Schreiben wir

$$1 + \Sigma \frac{\varepsilon_h}{1 + (a_h i + c_h R) n - b_h n^2} = p, \quad 1 + \Sigma \frac{\varepsilon_h}{1 + (a_h i - c_h R) n - b_h n^2} = q,$$

so ist

$$\left(\frac{v}{o}\right)^2 (X + Y i) = \mathfrak{X} + \mathfrak{Y} i = X + Y i + \Sigma (\mathfrak{X}_h + \mathfrak{Y}_h i) = p (X + Y i)$$

$$\left(\frac{v}{o}\right)^2 (X - Y i) = \mathfrak{X} - \mathfrak{Y} i = X - Y i + \Sigma (\mathfrak{X}_h - \mathfrak{Y}_h i) = q (X - Y i).$$

Wenn $X + Y i$ nicht Null ist, so muss $\left(\frac{v}{o}\right)^2 = p$ und $X - Y i = 0$ sein, wenn dagegen $X - Y i$ nicht Null ist, so muss $\left(\frac{v}{o}\right)^2 = q$ und $X + Y i = 0$ sein. In beiden Fällen sind alle aufgestellten Relationen erfüllt.

Im ersten Falle $X = Y i = Y e^{\frac{\pi}{2} i}$ ist die Phase von Y gegen die von X beständig um den vierten Theil einer Schwingung zurück, im zweiten Fall ist sie um den vierten Theil einer Schwingung voran. Die reellen oder die imaginären Theile von X und Y für sich stellen nun, da die Gleichungen alle linear und homogen sind, ebenfalls Lösungen dar. Im ersten Falle $\left(\frac{v}{o}\right)^2 = p$ liefern sie uns kreisförmig rechtsdrehend polarisirte Lichtwellen (d. h. deren Drehungssinn der einer Rechtsschraube ist, die sich in Richtung der z-Axe bewegt), im zweiten Fall $\left(\frac{v}{o}\right)^2 = q$ liefern sie kreisförmig linksdrehend pola-

risirte Lichtwellen. Ohne die Einwirkung des Feldes würden p und q sich nicht von einander unterscheiden, X und Y könnten einen beliebigen Phasenunterschied oder gar keinen haben und die Fortpflanzungsgeschwindigkeit so wie die Absorption würden aus der Gleichung

$$\left(\frac{v}{o}\right)^2 = 1 + \Sigma \frac{\varepsilon_h}{1 + a_h i n - b_h n^2}$$

zu berechnen sein. Das ist die Gleichung der electromagnetischen Dispersionstheorie. Fortpflanzungsgeschwindigkeit ω und Absorptionscoefficient $\varkappa$ werden Functionen der Schwingungszahl n.

515. Bei Einwirkung des magnetischen Feldes ist es gerade so, nur dass wir hier zwei verschiedene Ausdrücke für $\left(\frac{v}{o}\right)^2$ erhalten, je nachdem wir rechtsdrehend oder linksdrehend polarisirtes Licht betrachten. Der Unterschied besteht nur darin, dass in den Nennern das Glied $\pm c_h R n$ hinzutritt oder, wie wir auch sagen können, dass b_h in $b_h \mp c_h \frac{R}{n}$ verwandelt wird. Grade so wie man nun in der Dispersionstheorie auf Absorptionsstreifen an den Stellen $n = \frac{1}{\sqrt{b_h}}$ schliesst (a_h als klein vorausgesetzt), genau so schliessen wir hier auf Absorptionsstreifen an den Stellen

$$n = \frac{1}{\sqrt{b_h \mp c_h \frac{R}{n}}} = \frac{1}{\sqrt{b_h}} \mp \frac{1}{2} \frac{c_h R}{b_h} \text{ (bis auf Grössen 2. Ordn.).}$$

Den beiden circular polarisirten Strahlen entsprechen für den gleichen Werth von n verschiedene Fortpflanzungsgeschwindigkeiten und wenn sie sich beim Austreten aus dem Medium wieder zu eben polarisirtem Lichte vereinigen [1]), muss die Polarisationsebene gegen ihre erste Stellung um einen Winkel gedreht sein, der gleich dem halben Phasenunterschied ist, den sie durch das magnetische Feld erworben haben.

516. Um die eintretenden Erscheinungen nicht bloss qualitativ, sondern auch quantitativ zu verfolgen, müssen die Gleichungen

$$\left(\frac{v}{o}\right)^2 = p \quad \text{und} \quad \left(\frac{v}{o}\right)^2 = q$$

discutirt werden.

Bezeichnet man die Wurzeln der Gleichung

$$1 + (a_h i + c_h R)\, n - b_h n^2 = 0$$

mit n_1 und n_2 und zwar

$$n_1 = \frac{1}{2} \frac{a_h i + c_h R}{b_h} + \sqrt{\frac{1}{b_h} + \frac{1}{4}\left(\frac{a_h i + c_h R}{b_h}\right)^2}$$

1) Hier ist angenommen, dass die entsprechende Stelle des Spectrums so weit ausserhalb der Absorptionsstreifen liegt, dass die Amplitude der austretenden Schwingungen für beide Arten von Licht als gleich betrachtet werden kann. Streng genommen wird das Licht elliptisch polarisirt sein, weil die Absorption für die beiden Lichtarten bei der gleichen Schwingungszahl nicht die gleiche ist.

$$n_2 = \frac{1}{2}\frac{a_h i + c_h R}{b_h} - \sqrt{\frac{1}{b_h} + \frac{1}{4}\left(\frac{a_h i + c_h R}{b_h}\right)^2},$$

so hat man durch Partialbruchzerlegung

$$\frac{\varepsilon_h}{1 + (a_h i + c_h R)\, n - b_h n^2} = \frac{\varepsilon_h}{b_h (n_1 - n_2)} \cdot \frac{1}{n_1 - n} - \frac{\varepsilon_h}{b_h (n_1 - n_2)} \cdot \frac{1}{n_2 - n}.$$

$\frac{a_h}{b_h}$ setzen wir als klein gegen n voraus, was für ein Gas von nicht zu grosser Dichte gewiss gerechtfertigt ist. Ebenso können wir $\frac{c_h R}{b_h}$ gegen n als klein voraussetzen. Denn nach allen Erfahrungen ist die Aenderung der Schwingungszahl, die durch das magnetische Feld hervorgerufen wird, nur ein sehr kleiner Bruchtheil der Schwingungszahl selbst.

Wenn wir nun nur den Theil des Spectrums betrachten, der in der Nachbarschaft der Schwingungszahl $\frac{1}{\sqrt{b_h}}$ liegt, so wird hier $n_1 - n$ dem absoluten Betrage nach sehr klein, $n_2 - n$ dagegen wird sehr gross sein; denn n_1 ist sehr wenig von $\frac{1}{\sqrt{b_h}}$, n_2 sehr wenig von $-\frac{1}{\sqrt{b_h}}$ verschieden. Daher kann man ohne merklichen Fehler schreiben:

$$\frac{\varepsilon_h}{1 + (a_h i + c_h R)\, n - b_h n^2} = \frac{\varepsilon_h}{b_h (n_1 - n_2)} \cdot \frac{1}{n_1 - n}$$

oder, wenn man bedenkt, dass $n_1 - n_2$ sehr nahe gleich $\frac{2}{\sqrt{b_h}}$, n_1 sehr nahe gleich $\frac{1}{2}\frac{a_h i + c_h R}{b_h} + \sqrt{\frac{1}{b_h}}$ ist:

$$\frac{\varepsilon_h}{1 + (a_h i + c_h R)\, n - b_h n^2} = -\frac{\varepsilon_h n_0}{2} \frac{1}{n - n_0 - \frac{1}{2}\frac{c_h R}{b_h} - \frac{1}{2}\frac{a_h}{b_h} i},$$

wo n_0 für $\frac{1}{\sqrt{b_h}}$ geschrieben ist.

Dies Glied hat seinen grössten absoluten Betrag für $n = n_0 + \frac{1}{2}\frac{c_h R}{b_h}$ und wird verhältnissmässig klein für alle Schwingungszahlen, die beträchtlich von $n_0 + \frac{1}{2}\frac{c_h R}{b_h}$ abweichen. Das Analoge gilt von allen anderen Gliedern der Summe

$$\Sigma \frac{\varepsilon_h}{1 + (a_h i + c_h R)\, n - b_h n^2}.$$

Wenn wir daher nur einen bestimmten Theil des Spectrums in der Nähe von n_0 betrachten, so können wir uns hier auf das eine Glied beschränken und für

$$\left(\frac{v}{o}\right)^2 = p$$

schreiben

$$\left(\frac{v}{o}\right)^2 = 1 - \frac{\varepsilon_h n_0}{2} \frac{1}{n - n_0 - \frac{1}{2}\frac{c_h R}{b_h} - \frac{1}{2}\frac{a_h}{b_h} i}$$

und genau so statt

$$\left(\frac{v}{o}\right)^2 = q$$

$$\left(\frac{v}{o}\right)^2 = 1 - \frac{\varepsilon_h n_0}{2} \frac{1}{n - n_0 + \frac{1}{2}\frac{c_h R}{b_h} - \frac{1}{2}\frac{a_h}{b_h} i}.$$

Ohne magnetisches Feld haben wir ebenso die Gleichung

$$\left(\frac{v}{o}\right)^2 = 1 - \frac{\varepsilon_h n_0}{2} \cdot \frac{1}{n - n_0 - \frac{1}{2}\frac{a_h}{b_h} i}.$$

Die beiden ersten Ausdrücke für $\left(\frac{v}{o}\right)^2$ gehen aus dem letzten dadurch hervor, dass wir n in $n \mp \frac{1}{2}\frac{c_h R}{b_h}$ verwandeln. Mit anderen Worten, die Curven, welche in den ersten beiden Fällen die Dispersion und die Absorption als Function der Schwingungszahl darstellen, gehen aus den Curven des dritten Falles hervor, wenn wir diese um den Abscissenbetrag $\frac{1}{2}\frac{c_h R}{b_h}$ nach beiden Seiten verschieben. Durch die Einwirkung des magnetischen Feldes treten an Stelle des einen Absorptionsstreifens zwei und an Stelle der einen Dispersionscurve zwei. Die Curven selbst sind in ihrer Gestalt ungeändert, nur sind sie für rechtsdrehend polarisirtes Licht um $\frac{1}{2}\frac{c_h R}{b_h}$ längs der Abscissenaxe verschoben, für linksdrehend polarisirtes Licht um $-\frac{1}{2}\frac{c_h R}{b_h}$.

517. Um ihre Gestalt zu untersuchen, lassen wir das magnetische Feld ausser Betracht und schreiben

$$\frac{n - n_0}{a_h / 2 b_h} = u, \qquad \frac{\varepsilon_h n_0}{a_h / b_h} = \frac{\varepsilon_h}{a_h n_0} = A.$$

Dann wird

$$\left(\frac{v}{o}\right)^2 = 1 - \frac{A}{u - i}.$$

u bedeutet im Spectrum den Abstand von der Stelle $n = n_0$ in einem gewissen Maassstab gezeichnet, wo auf $u = 1$ die Schwingungsdifferenz $\frac{1}{2}\frac{a_h}{b_h}$ entfällt, d. h. in einem sehr grossen Maassstab.

Wir müssen hier nun unterscheiden, ob A gross oder klein gegen 1 ist. Nehmen wir zunächst A klein gegen 1 an, so ist der absolute Betrag von $\frac{A}{u - i}$ für alle reellen Werthe von u klein gegen 1 (denn er ist höchstens gleich A), und mithin haben wir genähert

$$\frac{v}{o} = 1 - \frac{1}{2}\frac{A}{u - i} = 1 - \frac{1}{2} A \frac{u}{u^2 + 1} - \frac{1}{2}\frac{A i}{u^2 + 1},$$

mithin

$$\frac{v}{\omega} = 1 - \frac{1}{2} A \frac{u}{u^2 + 1}, \quad \frac{\varkappa v}{n} = \frac{1}{2}\frac{A}{u^2 + 1}.$$

$\frac{\varkappa v}{n}$ hat sein Maximum für $u = o$ und, da n sich sehr langsam mit u ändert, so können wir sagen, dass der Absorptionscoefficient $\varkappa$ sein Maximum bei $u = o$ hat und nach beiden Seiten symmetrisch abfällt. Der Brechungsexponent $\frac{v}{\omega}$ ist gleich 1 für $u = o$. Nach der Seite der grösseren Schwingungszahlen ist er kleiner als 1, nach der Seite der kleineren Schwingungszahlen dagegen grösser als 1. Die Abweichung von 1 nach unten oder nach oben ist in gleichen Abständen von der Stelle $u = o$ die gleiche. Bei $u = -1$ erlangt der Brechungsexponent sein Maximum $1 + \frac{1}{4} A$, bei $u = +1$ sein Minimum $1 - \frac{1}{4} A$. Jenseits $u = -1$ wächst der Brechungsexponent mit wachsenden Schwingungszahlen bis zum Maximum, bis dahin haben wir also einen reguären Verlauf der Dispersion. Bei $u = -1$ tritt anomale Dispersion ein. Je kleiner $\frac{1}{2} \frac{a_h}{b_h}$ ist, um so grösser ist der Maassstab, in dem wir uns hier das Spectrum gezeichnet denken, um so schmaler ist also in einem gegebenen Maassstab der Absorptionsstreifen und der Abstand des Maximums und Minimums des Brechungsexponenten. Was man dabei unter der Breite des Absorptionsstreifens verstehen will, ist freilich willkürlich. Für $u = \pm 1$ ist der Werth $\varkappa$ auf die Hälfte, für $u = \pm 3$ auf ein Zehntel seines Maximalwerthes herabgesunken.

Der grösste Werth von $\varkappa$ ist gleich $\frac{nA}{2v}$. Das kann selbst bei kleinen Werthen von A noch eine sehr erhebliche Absorption bedeuten; denn $\frac{v}{n} 2\pi$ ist gleich der Wellenlänge λ des Lichtes im Vacuum. Die Amplitude des Lichtes würde also in einer Schicht von der Dicke z auf den Bruchtheil

$$e^{-A\pi\frac{z}{\lambda}}$$

sinken. Für eine Schicht von etwa einem Centimeter wird $\frac{z}{\lambda}$ bei grünem Licht etwa gleich 20000, sodass selbst ein kleiner Werth von A noch eine erhebliche Absorption geben kann.

Ist andererseits A gross gegen 1, so setze man

$$U = \frac{u}{A} = 2 \frac{n - n_0}{\varepsilon_h n_0}.$$

Dann wird

$$\left(\frac{v}{o}\right)^2 = 1 - \frac{1}{U - \frac{i}{A}} = \frac{U - 1 - \frac{i}{A}}{U - \frac{i}{A}}$$

oder

$$\frac{v}{o} = \pm \sqrt{\frac{U - 1 - \frac{i}{A}}{U - \frac{i}{A}}} = \pm \sqrt{\frac{U-1}{U}} \left(1 - \frac{i}{2A} \frac{1}{U(U-1)} + \dots\right).$$

Die Reihenentwicklung verliert ihre Convergenz in der Nähe von $U = 0$ und $U = 1$. Solange aber AU und $A(U-1)$ absolut genommen grösser als 1 sind, was für grosse Werthe von A auch nahe bei $U = 0$ und $U = 1$ der Fall ist, convergirt die Entwicklung.

In erster Annäherung ist, abgesehen von den Stellen $U = 0$ und $U = 1$,

$$\frac{v}{o} = \pm \sqrt{\frac{U-1}{U}} \left(1 - \frac{i}{2A} \cdot \frac{1}{U(U-1)}\right),$$

mithin

1. für U zwischen 0 und 1: $\frac{v}{\omega} = \frac{1}{2A.U.\sqrt{U(1-U)}}$, $\frac{\varkappa v}{n} = \sqrt{\frac{1-U}{U}}$,

2. für U ausserhalb 0 bis 1: $\frac{v}{\omega} = \sqrt{\frac{U-1}{U}}$, $\frac{\varkappa v}{n} = \frac{1}{2A.U.\sqrt{U(U-1)}}$.

Eine namhafte Absorption ist also bei grossen Werthen von A nur zwischen $U = 0$ und $U = 1$, d. i. zwischen $n = n_0$ und $n = n_0 + \frac{1}{2} \varepsilon_h n_0$ vorhanden. Die Curve der Absorption läuft also für $n < n_0$ sehr nahe mit der Abscissenaxe zusammen; bei $n = n_0$ steigt sie sehr rasch zu einem hohen Maximum, fällt dann allmählich wieder, bis sie bei $n = n_0 + \frac{1}{2} \varepsilon_h n_0$ die Abscissenaxe wieder nahezu erreicht und von da ab in der Nähe der Abscissenaxe verläuft. Für den extremen Fall $A = \infty$ ist die Absorption bei $n = n_0$ unendlich, sinkt bis $n = n_0 + \frac{1}{2} \varepsilon_h n_0$ auf Null, und ist ausserhalb des Intervalls n_0 bis $n_0 + \frac{1}{2} \varepsilon_h n_0$ gleich Null. Für grosse Werthe von A haben wir ein endliches Maximum, aber im Uebrigen verläuft die Curve nahezu ebenso wie für $A = \infty$.

Der Brechungsexponent $\frac{v}{\omega}$ verhält sich umgekehrt. Für $n < n_0$ ist er grösser als 1, wächst mit wachsender Schwingungszahl und erreicht ein Maximum bei $n = n_0$. Dann fällt er sehr rasch auf einen kleinen Betrag, bleibt innerhalb des Absorptionsstreifens sehr klein und wächst von $n = n_0 + \frac{1}{2} \varepsilon_h n_0$ ab wieder, indem er sich asymptotisch dem Werthe 1 nähert.

Der Absorptionsstreifen ist also nicht wie bei kleinen Werthen von A symmetrisch zu $n = n_0$, und seine Mitte wird nicht bei $n = n_0$, sondern nahezu bei $n_0 + \frac{1}{4} \varepsilon_h n_0$ anzunehmen sein. Denn obwohl die Absorption nach wachsenden Schwingungszahlen abnimmt, so bleibt sie bis dicht an $U = 1$ hinan für Schichten von der Dicke eines oder mehrerer Centimeter immer noch sehr gross.

Um sich auch für mittlere Werthe von A, die weder sehr gross noch sehr klein gegen 1 sind, eine Vorstellung von dem Verlauf der Absorption und des Brechungsindex zu machen, kann man sich der folgenden graphischen Construction bedienen.

Fig. 49.

In der complexen Zahlenebene schlage man um den Mittelpunkt $1-\frac{A}{2}i$ einen Kreis mit dem Radius $\frac{A}{2}$.

Alsdann ziehe man im Abstand 1 eine Paralle zur reellen Axe, welche den senkrechten Durchmesser des Kreises oder seine Verlängerung in Q schneidet. Macht man nun QR gleich u und verbindet R mit 1, so entspricht der Schnittpunkt P der complexen Zahl $\left(\frac{v}{o}\right)^2$. Negative Werthe von u müssen dabei von Q aus nach rechts abgetragen werden. Ist nun $\frac{v}{o} = x + y i$, so wird $\overline{OP} = x^2 + y^2$ und die Abscisse $\overline{SP}$ des Punktes P wird gleich: $\overline{SP} = x^2 - y^2$. Daher ist $2x^2 = \overline{OP} + \overline{SP}$ und $2y^2 = \overline{OP} - \overline{SP}$. Man trägt nun $\overline{OP}$ von R aus senkrecht nach oben ab, und vom Endpunkt aus trägt man SP nach unten und nach oben ab. Auf diese Weise erhält man $RU = 2x^2$, $RT = 2y^2$. Für die verschiedenen Lagen des Punktes R erhält man auf diese Weise die Curven für $2\left(\frac{v}{\omega}\right)^2$ und für $2\left(\varkappa\frac{v}{n}\right)^2$, aus denen der Verlauf des Brechungscoefficienten und der Absorption zu entnehmen ist. Man könnte auch direct aus dem Vector OP den Vector OP′ construiren, der der Zahl $x + y i$ entspricht. OP′ halbirt den Winkel 1 OP und seine Länge ist das geometrische Mittel zwischen OP und O1.

518. Welchen Werth man für A bei geringer Dampfdichte annehmen muss, ist bis jetzt noch nicht festgestellt worden. Mit den bisherigen Beobachtungen ist sowohl ein grosser wie ein kleiner Werth von A zu vereinigen. In beiden Fällen haben wir eine Zunahme des Brechungsexponenten von der Seite der kleineren Schwingungszahlen bis in die Nähe des Absorptionsstreifens und eine Abnahme von Seite der grösseren Schwingungszahlen bis in die Nähe des Absorptionsstreifens. So erklären sich die oben beschriebenen Beobachtungen von Macaluso und Corbino dadurch, dass man es nun im magnetischen Felde mit zwei Absorptionsstreifen im Abstande $\frac{c_h R}{b_h}$ zu thun hat, und dem entsprechend mit zwei Dispersionscurven, die in der Richtung der Abscissenaxe um $\frac{c_h R}{b_h}$ gegeneinander verschoben sind. Dem rechtsdrehend polarisirten Licht entspricht der nach grösseren Schwingungszahlen liegende Absorptionsstreifen und die nach grösseren Schwingungszahlen verschobene Dispersionscurve. Zwischen den beiden Absorptionsstreifen liegt die Dispersionscurve des rechtsdrehenden Lichtes über der anderen, auf den Aussenseiten der Absorptionsstreifen dagegen liegt sie unter der anderen. Auf den beiden Aussenseiten ist also die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des rechts drehenden Lichtes grösser. Dadurch erscheint die Polarisationsebene hier in dem Drehungsinn der Ströme des Electromagneten gedreht. Bezeichnet ω_r die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des rechts drehenden Lichtes, ω_l die des links drehenden, wie sie für jede Schwingungszahl n aus der discutirten Formel entnommen werden können, so ist die Zeit, welche die rechts drehende Welle gebraucht, um eine Schicht von der Dicke l zu durchsetzen gleich $\frac{l}{\omega_r}$ und die

Zeit, welche die links drehende Welle gebraucht, gleich $\frac{1}{\omega_l}$, daher ist $\frac{1}{\omega_l} - \frac{1}{\omega_r}$ der Zeitvorsprung der rechts drehenden Welle. Da $\frac{n}{2\pi}$ die Zahl der Schwingungen in der Zeiteinheit ist, so eilt also die rechtsdrehende Welle um $\frac{n}{2\pi}\left(\frac{1}{\omega_l} - \frac{1}{\omega_r}\right)$ Schwingungen, d. i. um den Phasenunterschied $n\left(\frac{1}{\omega_l} - \frac{1}{\omega_r}\right)$ voraus. Die Hälfte davon kommt als Drehung der Polarisationsebene zur Erscheinung. Für kleine Werthe von A fanden wir oben:

$$\frac{v}{\omega_l} = 1 - \frac{1}{2} A \frac{u_l}{u_l^2 + 1}, \quad u_l = u + d_h, \quad u = \frac{2(n - n_0)}{a_h n_0^2},$$

$$\frac{v}{\omega_r} = 1 - \frac{1}{2} A \frac{u_r}{u_r^2 + 1}, \quad u_r = u - d_h, \quad d_h = \frac{c_h R}{a_h}.$$

Folglich ist die Drehung der Polarisationsebene gleich:

$$\frac{1}{4} A \cdot \frac{nl}{v}\left(\frac{u_r}{u_r^2 + 1} - \frac{u_l}{u_l^2 + 1}\right) = \frac{1}{2} A \frac{nl}{v} d_h \frac{u_l u_r - 1}{(u_r^2 + 1)(u_l^2 + 1)}.$$

Für grosse Werthe von A fanden wir oben ausserhalb der Absorptionsstreifen:

$$\frac{v}{\omega} = \sqrt{\frac{U-1}{U}} = \sqrt{\frac{u-A}{u}},$$

dabei war $u = A$ die Breite merklicher Absorption. In einer Entfernung, die gross ist gegen die Breite des Absorptionsstreifens, muss also u gross gegen A sein. Dann kann man genähert setzen:

$$\frac{v}{\omega} = 1 - \frac{1}{2} \frac{A}{u}.$$

Damit erhalten wir für die Drehung der Polarisationsebene:

$$\frac{1}{2} nl \left(\frac{1}{\omega_l} - \frac{1}{\omega_r}\right) = \frac{1}{4} A \frac{nl}{v}\left(\frac{1}{u_r} - \frac{1}{u_l}\right) = \frac{1}{2} A \frac{nl}{v} \cdot d_h \frac{1}{u_r u_l}.$$

Im ersten Falle (A klein) würde aus der Breite des Absorptionsstreifens der Werth von a_h gefunden. Aus dem Abstande der beiden Absorptionsstreifen ergäbe sich $c_h R n_0^2$ und somit d_h. Die Drehung der Polarisationsebene würde dann den Werth von A bestimmen lassen. Im zweiten Falle würde die Breite Δn des Absorptionsstreifens die Relation $\frac{2\Delta n}{a_h n_0^2} = A$ geben oder $A a_h = \frac{2\Delta n}{n_0^2}$, während aus der Drehung der Polarisationsebene der Werth von $\frac{A}{d_h}$ und damit von $A a_h$ bestimmt werden könnte. Die beiden so ermittelten Werthe von $A a_h$ müssten übereinstimmen. Die Kriterien erlauben zwischen den beiden Hypothesen A klein gegen 1 und A gross gegen 1 zu entscheiden. Es ist nämlich unmöglich, dass, wenn A klein ist, auch $A a_h = \frac{2\Delta n}{n_0^2}$ sei; denn hier ist a_h selbst von der Ordnung $\frac{2\Delta n}{n_0^2}$, $A a_h$ mithin klein gegen $\frac{2\Delta n}{n_0^2}$. Bei einem positiven Werthe von d_h geben beide Hypothesen in grösserem Abstande ausser-

halb der Absorptionsstreifen eine positive Drehung (d. i. Rechtsdrehung) der Polarisationsebene, zwischen den Absorptionsstreifen dagegen negative (Linksdrehung).

519. Für Licht, welches das magnetische Feld senkrecht zu den Kraftlinien durchsetzt, z. B. in Richtung der positiven x-Axe (die Kraftlinien wieder in Richtung der z-Axe genommen) setzen wir alle in den Gleichungen (1) § 514 vorkommenden Vectorcomponenten proportional $e^{in(t - x/o)}$.

Wir haben dann wieder

$$\frac{\partial \mathfrak{X}_h}{\partial t} = ni\mathfrak{X}_h, \quad \frac{\partial^2 \mathfrak{X}_h}{\partial t^2} = -n^2\mathfrak{X}_h; \quad \frac{\partial X}{\partial x} = -\frac{in}{o}X, \quad \frac{\partial X}{\partial y} = 0 \quad \frac{\partial X}{\partial z} = 0$$

und die analogen Gleichungen.

Wir befriedigen daher wie im § 514 wieder die sämmtlichen Gleichungen, indem wir setzen

$$L = 0,\ niM = -v\frac{in}{o}Z, \quad ni\mathfrak{Y} = v\frac{in}{o}N$$

$$\mathfrak{X} = 0,\ niN = v\frac{in}{o}Y, \quad ni\mathfrak{Z} = -v\frac{in}{o}M$$

$$\mathfrak{X}_h(1 + a_h ni - b_h n^2) + c_h R ni \mathfrak{Y}_h = \varepsilon_h X$$

$$\mathfrak{Y}_h(1 + a_h ni - b_h n^2) - c_h R ni \mathfrak{X}_h = \varepsilon_h Y$$

$$\mathfrak{Z}_h(1 + a_h ni - b_h n^2) = \varepsilon_h Z$$

oder mit Elimination von M und N

$$\mathfrak{X} = 0, \quad \mathfrak{Y} = \left(\frac{v}{o}\right)^2 Y, \quad \mathfrak{Z} = \left(\frac{v}{o}\right)^2 Z$$

$$(\mathfrak{X}_h \pm \mathfrak{Y}_h i)(1 + a_h i - b_h n^2 \pm c_h R n) = \varepsilon_h (X \pm Y i).$$

$$\mathfrak{Z}_h(1 + a_h ni - b_h n^2) = \varepsilon_h Z$$

Verstehen wir unter p und q dieselben Grössen wie oben, so wird wieder

$$\mathfrak{X} + \mathfrak{Y}i = X + Yi + \Sigma(\mathfrak{X}_h + \mathfrak{Y}_h i) = p(X + Yi)$$

$$\mathfrak{X} - \mathfrak{Y}i = X - Yi + \Sigma(\mathfrak{X}_h - \mathfrak{Y}_h i) = q(X - Yi)$$

und dazu kommt

$$\mathfrak{Z} = Z + \Sigma\mathfrak{Z}_h = rZ, \text{ wo } r = 1 + \Sigma\frac{\varepsilon_h}{1 + a_h ni - b_h n^2}.$$

Setzt man in die letzten Gleichungen die oben gefundenen Werthe $\mathfrak{X} = 0$, $\mathfrak{Y} = \left(\frac{v}{o}\right)^2 Y$, $\mathfrak{Z} = \left(\frac{v}{o}\right)^2 Z$ ein, so ergiebt sich

$$\left(\frac{v}{o}\right)^2 Yi = p(X + Yi).$$

$$-\left(\frac{v}{o}\right)^2 Yi = q(X - Yi)$$

$$\left(\frac{v}{o}\right)^2 Z = rZ.$$

Wenn Z von Null verschieden sein soll, so folgt aus der dritten Gleichung $\left(\frac{v}{o}\right)^2 = r$. Für diesen Werth von o lassen sich die ersten beiden Gleichungen

nur durch $X = Y = 0$ befriedigen. Die Lösung stellt gradlinig polarisirtes Licht dar, dessen electrische Schwingungen die Richtung der Kraftlinien haben, und dessen Fortpflanzungsgeschwindigkeit und Absorption von dem magnetischen Felde unabhängig sind. Andererseits kann man die Gleichungen befriedigen, indem man $Z = 0$ setzt. Dann hat man

$$X = \left(-1 + \frac{1}{p}\left(\frac{v}{o}\right)^2\right) Yi = \left(1 - \frac{1}{q}\left(\frac{v}{o}\right)^2\right) Yi$$

und demnach

$$\left(\frac{1}{p} + \frac{1}{q}\right)\left(\frac{v}{o}\right)^2 = 2 \quad \text{oder} \quad \left(\frac{o}{v}\right)^2 = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{p} + \frac{1}{q}\right).$$

Die Grössen p und q sind ohne Feld einander gleich. Durch das magnetische Feld werden sie von einander verschieden; aber der Unterschied ist wie oben gezeigt nur in der Umgebung der Absorptionsstreifen merklich. Nun soll $\left(\frac{o}{v}\right)^2$ gleich dem arithmetischen Mittel von $\frac{1}{p}$ und $\frac{1}{q}$ sein. Es muss daher abgesehen von der Umgebung der Absorptionsstreifen $\frac{1}{p}\left(\frac{v}{o}\right)^2$ sowohl wie $\frac{1}{q}\left(\frac{v}{o}\right)^2$ sehr nahe gleich 1 sein. D. h. ausser in der Umgebung der Absorptionsstreifen muss X gegen Y i sehr klein, das Licht also sehr nahe linear polarisirt sein. Die electrischen Schwingungen sind dabei senkrecht zu den Kraftlinien. In der Umgebung des Absorptionsstreifens dagegen kann X einen beträchtlichen Bruchtheil von Y i ausmachen. Der electrische Vector führt hier also Schwingungen aus, die auch in der Richtung des Strahles eine merkliche Componente haben, und nur zusammen mit den Vectoren $\mathfrak{X}_h\ \mathfrak{Y}_h$ ergiebt sich die Componente $\mathfrak{X} = 0$.

520. Für die Schwingungsart $X = Y = 0$, $Z \lesseqgtr 0$ ist schon in den obigen Erörterungen § 517 die Formel der Absorption und Dispersion als Function der Schwingungszahl discutirt. Für die Schwingungsart $Z = 0$, $Y \lesseqgtr 0$ dagegen werden die Verhältnisse etwas anders.

Wir setzen wie oben § 516 in der Nähe eines Absorptionsstreifens

$$p = 1 - \frac{A}{u_1 - i}, \quad q = 1 - \frac{A}{u_2 - 1},$$

wo $u_1 = u - d$, $u_2 = u + d$ $\left(d = \frac{c_h R}{a_h}\right)$.

Dann wird

$$\left(\frac{v}{o}\right)^2 = \frac{2pq}{p+q} = 1 - \frac{B}{w - i} - \frac{B'}{w' - i},$$

wo

$$B = \frac{A}{2}\left(1 - \frac{A}{\sqrt{4d^2 + A^2}}\right), \quad w = u - \frac{A}{2} - \frac{1}{2}\sqrt{4d^2 + A^2}$$

$$B' = \frac{A}{2}\left(1 + \frac{A}{\sqrt{4d^2 + A^2}}\right), \quad w' = u - \frac{A}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{4d^2 + A^2}.$$

B und B' sind beide positiv und kleiner als A; denn es ist $B + B' = A$. Wenn daher A klein gegen 1 ist, so muss auch der absolute Betrag von

$\frac{B}{w-i}+\frac{B'}{w'-i}$, der ja kleiner als $B+B'$ sein muss, klein gegen 1 sein. Daher kann man bis auf Glieder 2. Ordnung setzen:

$$\frac{v}{o}=1-\frac{1}{2}\frac{B}{w-i}-\frac{1}{2}\frac{B'}{w'-i}$$

und damit wird der Brechungscoefficient $\frac{v}{\omega}$

$$\frac{v}{\omega}=1-\frac{1}{2}\frac{Bw}{w^2+1}-\frac{1}{2}\frac{B'w'}{w'^2+1}$$

und der Absorptionscoefficient $\varkappa$ ergiebt sich aus der Gleichung

$$\frac{\varkappa . v}{n}=\frac{1}{2}B\cdot\frac{1}{1+w^2}+\frac{1}{2}B'\cdot\frac{1}{1+w'^2}.$$

Die Absorption $\varkappa$ setzt sich also durch Superposition der beiden Curven

$$\frac{1}{2}\frac{Bn}{v}\cdot\frac{1}{1+w^2}\quad\text{und}\quad\frac{1}{2}\frac{B'n}{v}\cdot\frac{1}{1+w'^2}$$

zusammen. Die erste hat, wenn wir die geringe Veränderlichkeit von n vernachlässigen, ihr Maximum bei

$$u=\frac{A}{2}+\frac{1}{2}\sqrt{4d^2+A^2}\text{ d. i. }\frac{n-n_0}{n_0}=\frac{1}{2}a_h n_0 u=\frac{\varepsilon_h}{4}+\sqrt{\frac{1}{4}c_h^2R^2n_0^2+\frac{1}{16}\varepsilon_h^2}$$

und das Maximum hat den Werth $\frac{1}{2}\frac{Bn}{v}$. Die zweite Curve hat ihr Maximum bei $u=\frac{A}{2}-\frac{1}{2}\sqrt{4d^2+A^2}$ d. i. $\frac{n-n_0}{n_0}=\frac{\varepsilon_h}{4}-\sqrt{\frac{1}{4}c_h^2R^2n_0^2+\frac{1}{16}\varepsilon_h^2}$ und das Maximum hat den Werth $\frac{1}{2}\frac{B'n}{v}$. Beide Curven sind nach beiden Seiten vom Maximum aus symmetrisch. Sie unterscheiden sich nur durch den Maassstab ihrer Ordinaten und durch die Abscisse ihres Maximums. Die beiden Absorptionsstreifen liegen also nicht in gleichen Entfernungen von der Stelle n_0 der Schwingungszahl der ungestörten Linie und sind nicht von gleicher Intensität. Der Absorptionsstreifen auf der Seite der grösseren Schwingungszahlen liegt weiter von der ungestörten Linie entfernt und hat eine geringere Intensität als der Absorptionsstreifen auf der anderen Seite. Der Unterschied in den Entfernungen ist im Maassstab der Grösse u gleich A, d. h. ein kleiner Bruchtheil der Breite des Absorptionsstreifens, der in demselben Maassstab wohl nicht kleiner als 1 angenommen werden kann (denn für $w=\pm\frac{1}{2}$ würde $\varkappa$ erst auf $\frac{4}{5}$ seines Maximalbetrages gesunken sein). Der Unterschied in den Maximalwerthen von $\varkappa$ ist $\frac{1}{2}\frac{n}{v}\frac{A^2}{\sqrt{4d^2+A^2}}$. Sobald das Feld hinreichend gross ist, um die beiden Absorptionsstreifen deutlich zu trennen, muss der Abstand der beiden Maxima (d. i. $\sqrt{4d^2+A^2}$ im Maassstab von u) gross gegen die Breite der Absorptionsstreifen sein. Daher muss 2d gross gegen 1 und a fortiori gross gegen A sein. Der Unterschied in den Maximalwerthen wird daher

nur ein kleiner Bruchtheil von $\frac{1}{2}\frac{n}{v}.A$. Das ist der Werth von $\varkappa$ für den mittleren vom magnetischen Felde nicht beeinflussten Absorptionsstreifen des Lichtes, dessen Schwingungen den Kraftlinien parallel sind. Die Summe der beiden ungleichen Werthe von $\varkappa$ für die seitlichen Absorptionsstreifen ist gleich dem Werthe von $\varkappa$ für den mittleren Absorptionsstreifen

$$\frac{1}{2} B \frac{n}{v} + \frac{1}{2} B' \frac{n}{v} = \frac{1}{2} A \frac{n}{v}.$$

521. Wenn man andererseits einen grossen Werth von A voraussetzt, so ist im Maassstab von u der mittlere Absorptionsstreifen etwa von der Breite A, und es muss 2d gross gegen A sein, wenn die seitlichen Absorptionsstreifen gut getrennt sein sollen von dem mittleren. B und B' sind dann wenig von $\frac{A}{2}$ verschieden, und da $w' - w = \sqrt{4d^2 + A^2}$, so ist w' gross gegen A, wenn w von der Ordn. A ist und umgekehrt. Daher hat man in der Nähe von $w = o$ genähert:

$$\left(\frac{v}{o}\right)^2 = 1 - \frac{B}{w - i}$$

und in der Nähe von $w' = o$ genähert:

$$\left(\frac{v}{o}\right)^2 = 1 - \frac{B'}{w' - i}.$$

Für diese beiden Gleichungen gelten genau dieselben Betrachtungen, die wir oben für die Gleichung

$$\left(\frac{v}{o}\right)^2 = 1 - \frac{A}{u - i}$$

angestellt haben, nur das B resp. B' an Stelle von A treten und w resp. w' an Stelle von u.

So haben wir, wie oben § 517,

1. für w innerhalb 0 bis B:

$$\frac{v}{\omega} = \frac{B}{2w.\sqrt{w(B-w)}}, \quad \frac{\varkappa v}{n} = \sqrt{\frac{B-w}{w}},$$

2. für w ausserhalb 0 bis B, aber von der Ordnung von B:

$$\frac{v}{\omega} = \sqrt{\frac{w-B}{w}}, \quad \frac{\varkappa v}{n} = \frac{B}{2w.\sqrt{w(w-B)}}$$

und analog für w'.

Bei den beiden seitlichen Absorptionsstreifen liegt wieder das Maximum in der Nähe von $w = 0$ resp. $w' = 0$, aber die Absorptionscurve ist nicht symmetrisch zum Maximum, wie in dem Falle des kleinen Werthes von A, sondern fällt nach der Seite der kleineren Schwingungszahlen steil ab, nach der Seite der grösseren Schwingungszahlen wird die Absorption erst etwa von $w = B$ resp. $w' = B'$ an sehr klein. Ebenso reicht der mittlere Absorptionsstreifen von $u = 0$ etwa bis $u = A$. Die seitlichen Absorptionsstreifen liegen zu dem mittleren unsymmetrisch und sind von ungleicher Breite. Der Streifen auf der Seite der grösseren Schwingungszahlen ist schmaler und liegt in

grösserem Abstande vom mittleren. Die Ränder der Absorptionsstreifen nach der Seite der kleineren Schwingungszahlen liegen zu einander, wie die Mitten der Absorptionsstreifen bei der Annahme eines kleinen Werthes von A, und die Breiten sind den früheren Maximis proportional. Die Unsymmetrie wird aber wieder wie im ersten Fall klein sein, wenn die seitlichen Streifen von dem mittleren hinreichend getrennt sein sollen, denn dann muss d gross gegen A sein, und damit wird sowohl der Unterschied in der Breite wie in der Lage zum mittleren Streifen klein.

Die Unsymmetrie ist von Reese[1]) und von Zeeman[2]) beobachtet worden. Der Unterschied in den Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der beiden senkrecht zu einander polarisirten Lichtarten ist von Voigt und Wiechert beobachtet, wie schon im ersten Abschnitt beschrieben ist. Wenn die seitlichen Absorptionsstreifen hinreichend von einander getrennt sind, so dass in der Nähe des einen Streifens das Glied $\frac{B'}{w'-i}$ in der Nähe des anderen das Glied $\frac{B}{w-i}$ vernachlässigt werden kann, so unterscheidet sich die Discussion des Ausdrucks für $\left(\frac{v}{o}\right)^2$ in nichts von der Discussion, die oben für das Licht gegeben worden ist, das in der Richtung der Kraftlinien das magnetische Feld durchsetzt.

522. Aehnlich wie bei der Auffassung von H. A. Lorentz die complicirteren Formen der Zerlegung von Spectrallinien im magnetischen Felde durch die Annahme von mehr als drei Freiheitsgraden bei den Schwingungen der Molecüle erklärt werden müssen, so ist es auch bei der Voigtschen Theorie. Voigt[3]) gesellt dem Vector $\mathfrak{X}_h \mathfrak{Y}_h \mathfrak{Z}_h$ andere Vectoren x_h, y_h, z_h; x'_h, y'_h, z'_h zu, welche Eigenschwingungen mit derselben Schwingungsperiode ausführen können und unter einander durch lineare Relationen gleichnamiger Componenten und ihrer Ableitungen verbunden sind. Dadurch werden neue Freiheitsgrade eingeführt, und dem entsprechend ergiebt die Einwirkung des magnetischen Feldes mehr als drei Componenten. Den Absorptionsstreifen, deren Gesetze Voigt entwickelt, entsprechen nach dem Kirchhoffschen Gesetz im Emissionsspectrum helle Linien.

VIERTER ABSCHNITT.

Die spectralanalytischen Resultate.

523. Eine grosse Anzahl von Linien werden durch die Einwirkung des magnetischen Feldes in 3 Componenten zerlegt, wie der einfachste Ansatz der Theorien von H. A. Lorentz und von W. Voigt es ergiebt. In Richtung

1) H. M. Reese, Astrophys. J. **12**. p. 134 (1900).

2) P. Zeeman, Some observations concerning an asymmetrical change of the spectral lines of iron, radiating in a magnetic field. Zittingsversl. Akad. Amsterdam **8**. p. 328—331 (1899) und: Weiteres zur unsymmetrischen Aenderung der Spectrallinien in einem Magnetfelde. Arch. Néerl, (2) **5**. p. 237—241 (1901).

3) W. Voigt, Weiteres zur Theorie des Zeemaneffectes. Wiedem. Ann. **68**. p. 353—364 (1899).

der Kraftlinien sieht man die mittlere Componente nicht, deren Schwingungen den Kraftlinien parallel sind und daher keine Transversalschwingungen verursachen können, die sich in Richtung der Kraftlinien fortpflanzen. Das Licht der beiden seitlichen Componenten ist in Richtung der Kraftlinien gesehen circularpolarisirt und zwar entspricht der grösseren Schwingungszahl der Drehungssinn einer Rechtsschraube, die sich in der Richtung der Kraftlinien bewegt, der kleineren Schwingungszahl dagegen entspricht der entgegengesetzte Drehungssinn. Wenn ein electrisch geladenes Massentheilchen, das sich frei um seine Gleichgewichtslage bewegt, die Ursache der Lichtwellen ist, so folgt, wie schon oben bemerkt wurde, aus diesem Drehungssinn, dass es negativ geladen sein muss. Denn bei positiver Ladung würden die rotirenden Bewegungen im umgekehrten Sinne beschleunigt und verzögert werden.

524. Diese in drei Componenten gespaltenen Linien, die sogenannten „normalen Triplets“, obgleich zahlreich vorhanden, bilden aber keineswegs die Regel. Zunächst verhalten sich die Bandenlinien abweichend. Die Linien der Stickstoffbanden, der Cyanbanden, der Quecksilberbanden sind in kräftigen Feldern beobachtet worden und es ist keine Zerlegung an ihnen constatirt worden. In Bezug auf Untersalpetersäure, Jod und Brom sind die Angaben nicht völlig im Einklang. Righi glaubt eine Zerlegung der Linien constatirt zu haben, indem er die Absorption des Dampfes in Richtung der Kraftlinien beobachtete. Das Licht geht durch gekreuzte Nicols und man bemerkt beim Einschalten des magnetischen Feldes ein Aufhellen des Gesichtsfeldes[1]). Indessen wendet Cotton ein, dass er direct keine Zerlegung der Bandenlinien der Untersalpetersäure habe beobachten können und bei Jod- und Bromdämpfen habe er keine Doppelbrechung senkrecht zu den Kraftlinien constatiren können[2]). Jedenfalls ist die Einwirkung auf die Bandenlinien klein, wenn sie überhaupt vorhanden ist. Man ist geneigt zu der Annahme, dass die Lichtschwingungen der Bandenlinien von der Bewegung der positiv geladenen chemischen Atome selbst herrühren. Das würde die Kleinheit der Einwirkung des magnetischen Feldes erklären. Denn für die negativ geladenen Massentheilchen, deren Schwingungen die in drei Componenten zerlegten Linien erzeugen, findet man für das Verhältniss von Masse zu Ladung einen etwa 1000 Mal kleineren Werth, als sich für das Wasserstoffatom bei der Electrolyse ergiebt. Die Einwirkung des magnetischen Feldes auf das Wasserstoffatom müsste daher etwa 1000 Mal kleiner sein und auf schwerere Atome noch kleiner, wenn wir sie nur mit derselben Ladung belegt vorstellen. Es kann sehr wohl sein, dass diese geringe Einwirkung zwar nicht direct an den Spectrallinien wahrgenommen wird, wohl aber durch die Drehung der Polarisationsebene zwischen gekreuzten Nicols. Denn bei der Aufhellung des Feldes hat man es mit der Gesammtwirkung auf alle Bandenlinien zu thun.

1) A. Righi, Sur l'absorption de la lumière produite par un corps placé dans un champ magnétique. C. R. **127**. p. 216—219 (1898), C. R. **128**. p. 45—48 (1899).

2) A. Cotton, Le Phénomène de Zeeman. p. 100 (1899).

525. Abweichend von den normalen Triplets sind ferner alle Linien, die zu den von Kayser und Runge und von Rydberg untersuchten Serien gehören. Sie haben im Allgemeinen mehr als drei Componenten. Unter ihnen sind eine ganze Reihe von verschiedenen Typen vertreten, die sich jedes Mal bei den Linien derselben Serie wiederholen. Ebenso wiederholen sie sich in den Spectren verschiedener Elemente, deren Serien einander entsprechen.

Ich beginne mit der Beschreibung der Serien des Quecksilberdampfes, weil diese am vollständigsten untersucht sind.

Wir haben hier nach der Bezeichnung von Kayser und Runge zwei Nebenserien. Jede Nebenserie besteht aber eigentlich aus drei Serien, deren Schwingungszahlen sich nur um Constante unterscheiden, also in der Scala der Schwingungszahlen gezeichnet congruente Figuren geben, die gegen einander versetzt sind (Fig. 50).

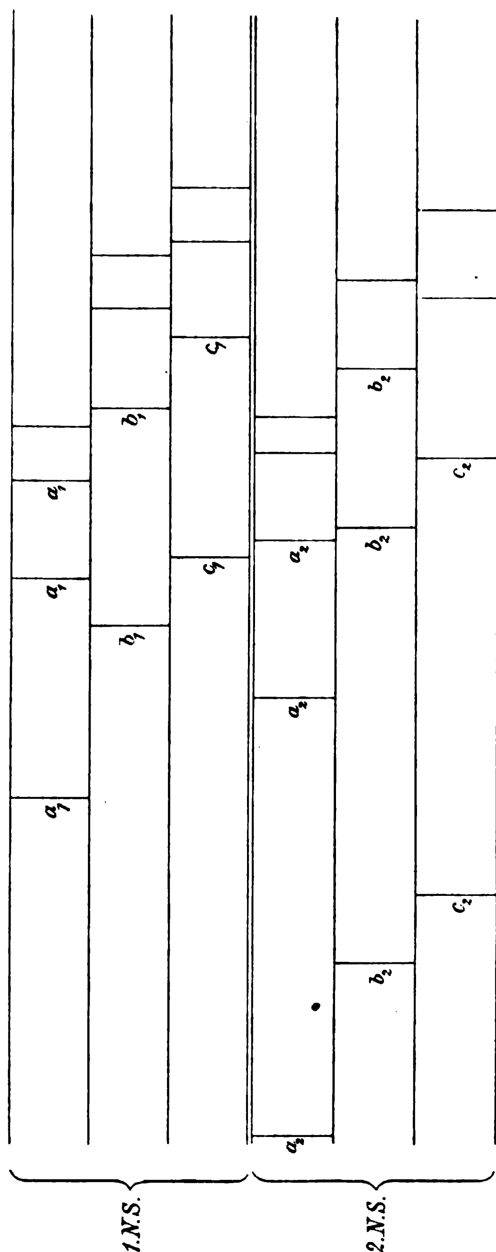


Fig. 50.

Die Intensitäten nehmen innerhalb einer Serie mit wachsenden Schwingungszahlen rasch ab. Kayser und Runge haben ihre Beobachtungen ausgeführt, indem sie Quecksilber im electrischen Lichtbogen verdampfen liessen. Es lässt sich nun aber der electrische Bogen nicht in ein intensives magnetisches Feld bringen, weil intensive Felder nur in kleiner Ausdehnung herzustellen sind. Man ist daher hier auf das Licht des electrischen Funkens oder auf das Licht der Geisslerschen Röhre angewiesen. Hier werden nun die Linien für die grösseren Schwingungszahlen so schwach, dass sie nicht alle haben beobachtet werden können. Nur die in der Figur mit Buchstaben bezeichneten Linien sind im magnetischen Felde untersucht worden. Von den

Linien der ersten Nebenserie ist zunächst noch zu bemerken, dass sie nicht einfach sind. Jede von ihnen besteht aus einer Hauptlinie mit Satelliten von kleinerer Schwingungszahl. So haben die mit a_1 bezeichneten Linien je drei Satelliten, die mit b_1 bezeichneten je zwei, die mit c_1 bezeichneten je einen. Im magnetischen Felde nun werden alle diese Linien, Hauptlinien und Satelliten, in Componenten gespalten. Die Hauptlinien derselben Serie werden in derselben Weise gespalten, und ebenso werden einander entsprechende Satelliten derselben Serie in derselben Weise gespalten, soweit die Genauigkeit der Beobachtung hier reicht. Die verschiedenen Satelliten einer Hauptlinie werden aber in verschiedener Weise zerlegt. Ebenso werden die Linien verschiedener Serien in verschiedener Weise zerlegt.

526. Ich beginne mit der Beschreibung der zweiten Nebenserie, weil da keine Satelliten existiren und die Verhältnisse insofern einfacher sind. Wir haben hier den drei Serien entsprechend drei Typen (Fig. 51).

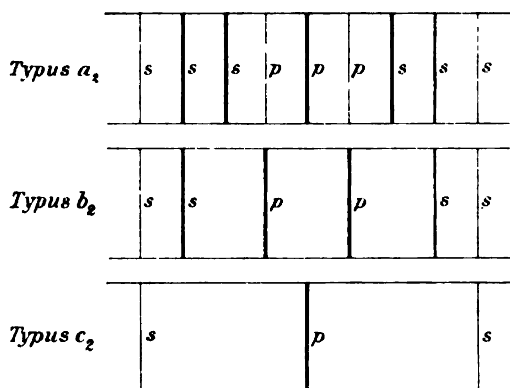


Fig. 51.

Bei allen Linien derselben Serie wiederholt sich derselbe Typus und zwar bleiben die Abstände entsprechender Componenten in der Scala der Schwingungszahlen gemessen für alle Linien die gleichen, so dass der Typus in der Scala der Schwingungszahlen gezeichnet für alle Linien durch dieselbe Figur dargestellt wird. Dies hat allerdings bei nicht mehr als drei Linien constatirt werden können, erstens weil die Intensitäten der Linien mit wachsender Schwingungszahl sehr klein werden und zweitens weil die Abstände der Componenten mit wachsender Schwingungszahl in der Scala der Wellenlängen, wie sie die Beugungsgitter liefern, sehr rasch abnehmen. Denn da $d\lambda = -\lambda^2 d(\lambda^{-1})$, so müssen den in der Scala der Schwingungszahlen gleichen Abständen in der Scala der Wellenlängen Abstände entsprechen, die dem Quadrat der Wellenlänge proportional sind. Der Typus c_2 unterscheidet sich von dem der normalen Triplets nur dadurch, dass die Abstände der Componenten in der Scala der Schwingungszahlen gemessen bedeutend grösser sind als die der normalen Triplets. Die Intensität der seitlichen Componenten ist wie bei den normalen Triplets geringer als die Intensität der mittleren Componente.

527. Der Typus b_2 kann so beschrieben werden, dass man jede Componente des Typus c_2 sich in zwei spalten lässt. Die Intensität der beiden mittleren Componenten ist grösser als die der seitlichen Componenten. Von den seitlichen ist jedesmal die innere Componente die stärkere. Die electrischen Schwingungen der beiden mittleren Componenten sind den Kraftlinien parallel.

In Richtung der Kraftlinien gesehen verschwinden sie. Dies beweist, dass in der Lichtquelle eine freie Bewegung der geladenen Theilchen parallel den Kraftlinien nicht möglich ist, sondern dass die Bewegung parallel den Kraftlinien verkuppelt sein muss mit einer Bewegung, die nicht zu den Kraftlinien parallel ist. Denn wäre eine isolirte Bewegung parallel den Kraftlinien möglich, so würde sie durch das magnetische Feld gar keine Störung erfahren, die Schwingungsperiode müsste daher die gleiche sein, wie bei Ausschaltung des Feldes. Wenn das electrische Theilchen z. B. gezwungen wäre sich auf einer Scheibe rotirend zu bewegen, so würde ein Drehungsmoment entstehen, das die Scheibe senkrecht zu den Kraftlinien einzustellen sucht. Hat nun die Scheibe Trägheit und zugleich Bewegungsfreiheit, so wird sie um die Stellung senkrecht zu den Kraftlinien hin und her pendeln, während das electrische Theilchen gleichzeitig Schwingungen auf ihr ausführt. Ist n die Anzahl der Schwingungen auf der Scheibe in 2π Secunden und ν die Anzahl der Schwingungen der Scheibe in derselben Zeit, so wird, wenn ν sehr klein gegen n ist, die Componente der Schwingung parallel den Kraftlinien aufgefasst werden können als eine Sinusschwingung von der Schwingungszahl n, deren Amplitude sich proportional einem Sinus mit der Schwingungszahl ν ändert. Nun ist aber

$$a \sin(\nu t) \sin(n t) = \frac{a}{2} \cos(n - \nu) t - \frac{a}{2} \cos(n + \nu) t.$$

Mithin würden damit durch das magnetische Feld zwei parallel zu den Kraftlinien schwingende Componenten mit den Schwingungszahlen $n - \nu$ und $n + \nu$ hervorgerufen. Diese Vorstellung ist von Preston[1]) entwickelt worden im Anschluss an frühere Erörterungen von G. Johnstone Stoney[2]). In ähnlicher Weise würden auch die seitlichen Componenten, die den rotirenden Bewegungen auf der Scheibe entsprechen, aufgespalten werden; aber, so viel ich sehe, würde hier die Amplitude zwischen zwei nicht einander entgegengesetzten Grenzen mit der halben Schwingungszahl $\frac{\nu}{2}$ oscilliren. Wenn wir die rotirende Bewegung wie oben in der complexen Form

$$a e^{n' t i}$$

schreiben, so geht sie dadurch über in

$$a \left(1 + b \sin\left(\frac{\nu}{2} t\right)\right) e^{n' t i}$$

und dem würden im Spectrum drei Linien mit den Schwingungszahlen

$$n', \quad n' + \frac{\nu}{2}, \quad n' - \frac{\nu}{2}$$

entsprechen, von denen die beiden äusseren die gleiche Intensität haben müssten. Wir müssten also im Ganzen sechs senkrecht zu den Kraftlinien und zwei parallel zu den Kraftlinien schwingende Componenten im Spectrum beobachten,

---

1) Th. Preston, Radiating phenomena in a strong magnetic field. Dublin. Trans. (2) 7. p. 7—22 (1899).

2) Siehe diesen Band § 469.

was nicht der Fall ist. Uebrigens ist diese Vorstellung von Preston einbegriffen in den allgemeinen Sätzen von Lorentz, dass bei einer Einführung von n Freiheitsgraden n Componenten entstehen. Wie der Mechanismus gestaltet ist, der die beobachteten Componenten erzeugt, lässt sich aus den Componenten allein nicht erschliessen. Denn es muss sehr viele verschiedene Hypothesen geben, die in ihren Folgerungen übereinstimmen.

528. Der Typus a_2 kann so beschrieben werden, dass man jede Componente des Typus c_2 sich in drei spalten lässt. Die mittleren drei, die parallel den Kraftlinien schwingen, sind den äusseren hier an Intensität nicht überlegen. Die mittelste unter den drei mittleren ist die stärkste. Von den seitlichen senkrecht zu den Kraftlinien schwingenden scheinen die beiden innersten stärker als die übrigen zu sein (vergl. Fig. 51, p. 662).

Die äussersten beiden Componenten sind die schwächsten. Bei der grünen Quecksilberlinie 5461, die diesen Typus besitzt, sind Veränderungen in den Intensitätsverhältnissen beobachtet worden. Auf einigen Aufnahmen sind nämlich von den je drei seitlichen Componenten nicht die beiden innersten, sondern die mittleren die stärksten. Diese Veränderungen sind nicht aufgeklärt. Vielleicht hängen sie damit zusammen, dass dicht neben der grünen Quecksilberlinie schwache Linien liegen, die auch durch das magnetische Feld zerlegt werden. Ihre Componenten können mit denen der Quecksilberlinie bei bestimmten Feldstärken zusammenfallen, bei anderen von ihnen verschieden sein.

529. Die Abstände der Componenten wachsen bei allen beobachteten Typen mit der Feldstärke, und zwar wachsen sie in der gleichen Weise, d. h. wenn der Uebergang zu einer grösseren Feldstärke die Abstände der Componenten bei dem einen Typus in einem gewissen Verhältniss vergrössert, so werden die Abstände der Componenten bei den anderen Typen in demselben Verhältniss vergrössert. Reese[1]) und Kent[2]) behaupten beide, dass bei dem Typus a_2 bei Feldstärken von über 18000 C. G. S. die Abstände weniger rasch wachsen, als bei den Typen b_2 und c_2. Da sie indessen beide die Componenten des Typus a_2 nicht alle getrennt haben, so haben ihre Messungen geringes Gewicht. Bei grossen Feldstärken wird nämlich die Ausdehnung des Raumes, wo die Feldstärke am grössten ist, gering. Die Lichtquelle ragt dann leicht in Theile von geringerer Feldstärke. Damit verwischen sich die Componenten und eine genaue Bestimmung ihrer Abstände wird verhindert. Runge und Paschen[3]) haben bei vollkommener Trennung der Componenten keine Ungleichheiten in der Zunahme der Abstände bei den verschiedenen Typen constatiren können. Reese und Kent behaupten ferner, dass die Abstände der Componenten nicht der Feldstärke proportional wachsen, sondern dass mit grossen Feldstärken die Abstände etwas langsamer wachsen. Zwar sind auch nach der Theorie die Abstände der Componenten der Feldstärke nicht streng

1) H. M. Reese, Astrophys. J. **12**. p. 127 (1900).
2) N. A. Kent, Astrophys. J. **13**. p. 294 (1901).
3) C. Runge und F. Paschen, Abhandl. der Berl. Akad. 1902.

proportional. Denn in der oben abgeleiteten Schwingungszahl für das normale Triplet $n \pm \frac{1}{2}\frac{e}{m}H$ sind Glieder 2. Ordnung vernachlässigt; aber solange $\frac{e}{m}H$ so klein gegen n ist, wie die Beobachtungen es zeigen, würden die Glieder der zweiten Ordnung viel zu klein sein, um wahrgenommen zu werden. Mir scheint die Thatsache, dass Reese sowohl wie Kent die Componenten des Typus a_2 nicht getrennt haben, anzudeuten, dass bei starken Feldern ihre Lichtquelle in schwächere Theile des Feldes übergriff. Sie schrieben dann die gemessenen Abstände einer zu grossen Feldstärke zu.

Bei einer Feldstärke von ungefähr 24600 C. G. S. finden Runge und Paschen für die Typen a_2, b_2, c_2 die folgenden Abstände der Componenten von der ungestörten Linie gemessen in Schwingungszahlen (Anzahl der Schwingungen, die das Licht auf 1 cm Weglänge ausführt):

a_2:	— 2.13	— 1.62	— 1.07	— 0.53 p	0 p	+ 0.55 p	+ 1.06	+ 1.63	+ 2.17
b_2:	— 2.15	— 1.62		— 0.57 p		+ 0.54 p		+ 1.64	+ 2.16
c_2:	— 2.17				0 p				+ 2.18

Die mit p bezeichneten Abstände entsprechen Schwingungen parallel den Kraftlinien, die übrigen entsprechen Schwingungen senkrecht zu den Kraftlinien. Es scheint danach, dass sich dieselben Abstände bei den drei Typen zum Theil wiederholen. Lässt man vom Typus a_2 die drei Componenten — 1.07; 0; + 1.06 wegfallen, so erhält man die Abstände des Typus b_2. Ebenso stimmen die Abstände des Typus c_2 mit denen der äussersten und mittelsten Componente des Typus a_2 überein.

530. Was die Typen der ersten Nebenserie betrifft, so ist zu unterscheiden zwischen den Hauptlinien und den Satelliten.

Die Typen der Hauptlinien (Fig. 52) sind:

Beim Typus a_1 sind die Componenten breit, die mittleren beiden fliessen zusammen und es kann die Aufhellung zwischen ihnen möglicher Weise darauf beruhen, dass das Licht in den vorderen Theilen der Geisslerschen Röhre, wo die Feldstärke gering ist, absorbirt wird.

Jede von diesen drei Hauptlinien ist auf der Seite der kleineren Schwingungszahlen von Satelliten begleitet, die erste von drei Satelliten, die zweite von zweien, die dritte von einem (Fig. 53, 54, 55).

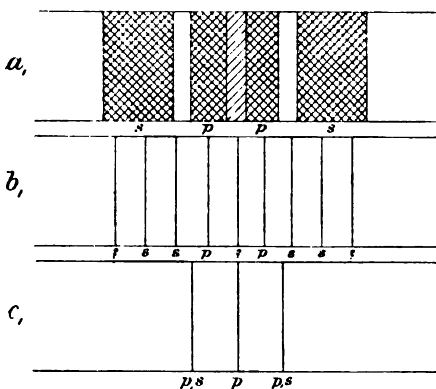


Fig. 52.

Die Satelliten zeichnen sich durch eine sehr grosse Anzahl von Componenten aus. Die mittelste Componente ist, wo sie bei den Satelliten auftritt, schwach.

Typus der Satelliten von a_1 in der Reihenfolge ihrer Schwingungszahlen.

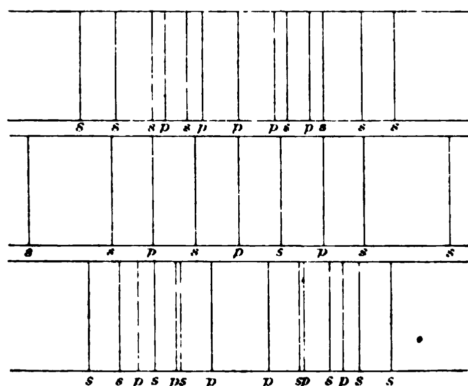


Fig. 53.

Typus der Satelliten von b_1.

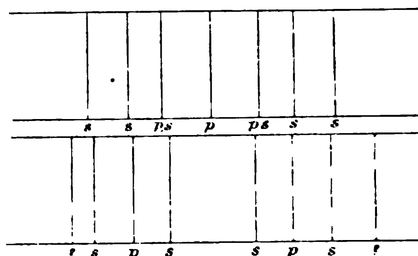


Fig. 54.

Typus der Satelliten von c_1.

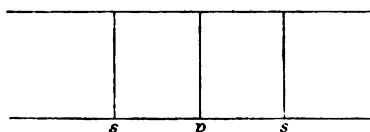


Fig. 55.

531. Bei der Feldstärke von etwa 24600 C. G. S. haben Runge und Paschen für die Typen der ersten Nebenserie in der Scala der Schwingungszahlen die folgenden Abstände bestimmt:

Hauptlinien:

a_1: — 1.28   — 0.32 p   + 0.36 p   + 1.27

b_1: — 1.60   — 1.20   — 0.80   — 0.40 p   0?   + 0.37 p   + 0.77   + 1.19   + 1.57

c_1: — 0.60 p, s   0 p   + 0.60 p, s

Satelliten von a_1:

— 2.06   — 1.61   — 1.14   — 0.92 p   — 0.62   — 0.51 p   0 p   + 0.47 p   + 0.68

— 2.81   — 1.67   — 1.10 p   — 0.58   0 p   + 0.54

— 1.98   — 1.56   — 1,35 p   — 1.19   — 0.81 p   — 0.76   — 0.37 p   + 0.38 p   + 0.77

+ 0.97 p   + 1.08   + 1.60   + 2.07

+ 1.09 p   + 1.65   + 2.76

+ 0.82 p   + 1.15   + 1.33 p   + 1.58   + 1.99

Satelliten von b_1:

— 1.55   — 1.10   — 0.58 p, s   0 p   + 0.67 p, s   + 1.09   + 1.69

— 1.85   — 1.58   — 1.06 p   — 0.57   + 0.57   + 1.07 p   + 1.59   + 2.12

Satellit von c_1:

— 1.14   0 p   + 1.12

Die mit p bezeichneten Abstände entsprechen Schwingungen parallel den Kraftlinien. Bei den mit p, s bezeichneten fallen die parallel und senkrecht schwingenden Componenten zusammen.

Es scheint, dass auch hier, wie bei der zweiten Nebenserie, gewisse Abstände häufiger vertreten sind, und zwar gerade solche, die auch bei der zweiten Nebenserie vorkommen. Besonders häufig kommt der Abstand etwa ± 1.10 vor. Dieser Abstand ist als der der normalen Triplets anzusprechen, von denen im Quecksilberspectrum von Runge und Paschen sieben mit den Wellenlängen 5790, 4916, 4348, 4108, 3907, 3902, 2848 beobachtet worden sind. Die Abstände der Componenten betragen im Mittel

$$-1.06 \qquad 0 \qquad +1.08.$$

Ausserdem sind noch drei Triplets bei $\lambda = 5769$, 4339, 4078 mit etwas grösseren Abständen -1.24, 0, $+1,25$; -1.31, 0, $+1.34$; -1.61, 0, $+1.65$ beobachtet worden. Die starke Linie $\lambda = 2537$ spaltet sich in zwei Componenten, die, wie es scheint, für die Schwingungen parallel und senkrecht zu den Kraftlinien zusammenfallen. Die Abstände fanden sich bei derselben Feldstärke gleich ± 1.79.

532. Die beschriebenen Typen wiederholen sich bei den Spectren der Elemente, deren Serienspectrum dem des Quecksilbers analog ist. Das sind die Elemente Mg, Ca, Sr, Zn, Cd[1]). Genauer sind bisher nur die Typen $a_2 b_2 c_2$ der zweiten Nebenserie beobachtet worden. Ein Unterschied ist in sofern vorhanden, als bei der ersten Nebenserie nicht so viele Satelliten gefunden werden wie beim Quecksilber. Auch liegen sie bei den Elementen von kleinerem Atomgewicht der Hauptlinie so nahe, dass ihre Beobachtung schwierig wird, besonders bei der Zerlegung im magnetischen Felde. So weit die bisherigen Messungen reichen, wiederholen sich die Typen genau mit den gleichen Abständen der Componenten bei derselben Feldstärke, wenn man sie in der Scala der Schwingungszahlen zeichnet. Wären die Linien normale Triplets, so würde die theoretische Erklärung dieses Gesetzes, wenn wir H. A. Lorentz' Anschauung zu Grunde legen, darin bestehen, dass bei all diesen Schwingungen das Verhältniss der electrischen Ladung zur Masse der schwingenden Theilchen dasselbe wäre, gleichgültig, mit welchem Elemente wir es zu thun hätten. Die complicirten Formen der verschiedenen Typen und ihre Zusammengehörigkeit mit den Serien zeigen, dass die Verhältnisse nicht so einfach liegen. Es sind nicht einzelne frei um ihre Gleichgewichtslage schwingende electrisch geladene Massentheilchen, die das Spectrum erzeugen; sondern es sind Bewegungen von electrisch geladenen Massentheilchen, mit mindestens so viel Freiheitsgraden als die zerlegte Linie Componenten hat. Ich stelle mir vor, dass die Linien einer Serie zu demselben Schwingungssystem gehören. Dann müsste das System unendlich viele Freiheitsgrade haben, von denen immer so viele als die Linien der Serie im magnetischen Felde Componenten besitzen, ausserhalb des Feldes die gleiche Schwingungsperiode haben. Die Ladungen der Theilchen würden in der allgemeinen Form der Lorentzschen Gleichungen in den Grössen c_{ik} vorkommen, die auch die Feldstärke als Factor enthalten.

1) Vergl. Kap. VIII.

Sie bestimmen bei gegebenen Geschwindigkeiten $\frac{dp}{dt}$ die Kraft, mit der das magnetische Feld störend auf die Bewegung einwirkt. Die Factoren m dagegen enthalten die Massen der schwingenden Theilchen, da sie für gegebene Geschwindigkeiten $\frac{dp}{dt}$ die kinetische Energie bestimmen. Wenn nun bei zwei verschiedenen Systemen die Zerlegung ihrer verschiedenen Schwingungsperioden durch das magnetische Feld in der Scala der Schwingungszahlen gemessen bei der gleichen Feldstärke die gleiche ist, so kann das so aufgefasst werden, dass bei beiden Systemen die Ladungen und die Massen der schwingenden Theilchen die gleichen sind, und nur die Kräfte, mit denen bei Ausweichung aus der Gleichgewichtslage die Systeme der Gleichgewichtslage wieder zustreben, verschieden sind.

Auch bei den complicirteren Typen der Serienlinien beobachtet man in Richtung der Kraftlinien Circularpolarisationen und immer findet man, dass die Rechtsdrehung beschleunigt, die Linksdrehung verzögert wird. Daraus folgt, dass die schwingenden Theilchen negativ geladen sind. Wenn das Gas als Ganzes unelectrisch ist, so müssen den negativ geladenen Theilchen positiv geladene gegenüberstehen. Da deren Bewegung nicht wahrgenommen wird, so liegt es nahe, ihre Masse als gross gegen die der negativ geladenen anzunehmen. Zugleich werden wir nun die Kräfte, welche das System in die Gleichgewichtslage zurückzuführen suchen, auch von den positiv geladenen Massentheilchen abhängig machen, die aber nicht die kinetische Energie des Systems merklich beeinflussen und die sich nicht hinreichend schnell bewegen, um merklich vom magnetischen Felde gestört zu werden.

So würde also die Thatsache, dass wir bei den verschiedenen Elementen denselben Typus der Zerlegung wiederfinden mit gleich grossen Abständen zwischen den Componenten, wenn wir sie in der Scala der Schwingungsdifferenzen messen, während die ungestörte Schwingungsperiode bei verschiedenen Elementen verschieden ist, so aufzufassen sein, dass die negativ geladenen schwingenden Theilchen bei den verschiedenen Elementen dieselbe Masse besitzen, während die positiv geladenen schwereren Theilchen für verschiedene Elemente verschiedene Masse haben. Die verschiedenen Elemente unterscheiden sich danach nur durch die positiv geladenen, nicht durch die negativ geladenen Theilchen. Zugleich müssten aber bei den verschiedenen Elementen die gleichen aus positiv und negativ geladenen Theilchen zusammengebauten Mechanismen vorkommen, bei denen immer ebensoviel Freiheitsgrade der gleichen Schwingungszahl entsprechen, wie die Zahl der Componenten einer Linie angiebt.

533. Um für die negativ geladenen Theilchen das Verhältniss von Ladung e zur Masse m zu berechnen, betrachten wir die von Runge und Paschen im Quecksilberspectrum gemessenen „normalen Triplets“. Der Unterschied der Schwingungszahlen der beiden äusseren Componenten ist für

ein Feld von 24600 C. G. S. im Mittel 2,14, wenn wir darunter die Zahlen der Schwingungen verstehen, die auf 1 cm Weglänge kommen. In 2π Secunden wird der Weg $2\pi v$ zurückgelegt, wo v die Lichtgeschwindigkeit in $\frac{cm}{sec}$ ist. Demnach haben wir zu setzen

$$2{,}14 \,.\, 2\pi v = \frac{e}{m} H.$$

m ist dabei in Grammen, e electromagnetisch in $cm^{\frac{1}{2}}\, g^{\frac{1}{2}}$ und H in $cm^{-\frac{1}{2}}\, g^{\frac{1}{2}}\, sec^{-1}$ zu messen. Für $H = 24600$ ergiebt das

$$\frac{e}{m} = 1{,}6 \,.\, 10^7.$$

Bei der Electrolyse ist $\frac{e}{m} = \frac{N}{A} \,.\, 10^4$ etwa, wo N die Werthigkeit des Atoms und A das Atomgewicht bezeichnet. Für ein Wasserstoffatom wäre daher $\frac{e}{m} = 10^4$. Es liegt nahe, in unserm Fall die Ladung der negativ geladenen Theilchen gleich der in der Electrolyse beobachteten Ladung zu setzen. Denn hier haben wir es auch mit einer ganz bestimmten unveränderlichen Electricitätsmenge zu thun. Unter dieser Voraussetzung müsste die Masse der negativ geladenen Theilchen etwa der 1600. Theil der Masse eines Wasserstoffatoms sein. Das würde mit der oben entwickelten Vorstellung übereinstimmen, wonach die Bewegung der positiv geladenen Theilchen gegen die der negativen bei der Zerlegung der Linien nicht in Betracht kommt. Denn die Reaction der Kräfte, welche die negativ geladenen Theilchen in Bewegung setzen, würde zwar auch die positiv geladenen bewegen, aber bei ihrer mehr als tausend Mal grösseren Trägheit würden die Bewegungen und damit auch die Störungen durch das magnetische Feld entsprechend kleiner. Ein annähernd gleicher Werth von $\frac{e}{m}$ wird für die negativ geladenen Theilchen gefunden, die man annimmt, um die Erscheinungen der Kathodenstrahlen zu erklären. W. Wien findet $\frac{e}{m} = 2 \,.\, 10^7$, E. Wiechert $\frac{e}{m} = 1{,}3 \,.\, 10^7$, W. Kaufmann etwa $\frac{e}{m} = 10^7$. Man hat daher guten Grund anzunehmen, dass es sich bei den Kathodenstrahlen um dieselben Theilchen handelt, die eine der Materie der chemischen Elemente gegenüberstehende viel feinere Materie darstellen.

534. In den Serien der Alkalien sind drei Serien von Linienpaaren beobachtet oder, wenn man will, 6 Serien, die zu je zweien zusammengefasst werden, die Hauptserie, die erste Nebenserie und die zweite Nebenserie. Eben solche Serien sind in den Spectren von Kupfer und Silber und in denen von Aluminium, Indium und Thallium beobachtet worden, nur dass bei den drei letzten Körpern die Hauptserie nicht gefunden ist. Im magnetischen Felde sind Natrium, Kupfer, Silber, Aluminium und Thallium beobachtet worden.

Von Natrium kennen wir nur die Typen der beiden D-Linien, die das erste Glied der Hauptserie bilden (siehe Fig. 56). D_1 besteht aus 4, D_2 aus 6 Componenten. Davon schwingen jedes Mal die beiden innersten parallel den Kraftlinien. Runge und Paschen finden die Abstände, wenn wir die Linien in der Scala der Schwingungszahlen angeben, für eine Feldstärke von etwa 32 000 C. G. S.

D_1: — 1.88 — 0.90 + 0,93 + 1.85

D_2: — 2.28 — 1.43 — 0.47 + 0.46 + 1.35 + 2.36

die Zahlen für die Abstände der Componenten von D_1 sind sehr nahe gleich den graden Vielfachen von 0,46, diejenigen von D_2 gleich den ungraden Vielfachen derselben Zahl.

535. Die Hauptserie im Spectrum von Kupfer und von Silber, von der nur das erste Glied beobachtet worden ist, zeigt genau die Typen von D_1 und D_2 mit denselben Abständen bei gleicher Feldstärke. Die zweite Nebenserie zeigt überall, wo sie beobachtet ist, dieselben Typen wie die Hauptserie, aber in umgekehrter Reihenfolge. Der Typus von D_2 entspricht der kleineren Schwingungszahl, der Typus D_1 der grösseren. Diese Vertauschung der Reihenfolge

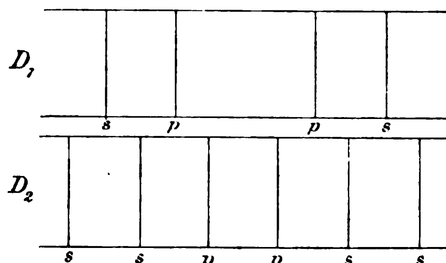


Fig. 56.

stimmt mit dem Zusammenhange überein, den Rydberg[1]) zwischen der zweiten Nebenserie und der Hauptserie aufgedeckt hat. Auch in den Intensitäten der Linien tritt sie hervor.

536. Die erste Nebenserie liefert im magnetischen Felde andere Typen Bei den vier Elementen Kupfer, Silber, Aluminium und Thallium, wo sie beobachtet ist, ist bei jedem Paar die Linie kleinerer Schwingungszahl auf der Seite der kleineren Schwingungszahlen von einem Satelliten begleitet. Die beiden Hauptlinien spalten sich in drei Componenten ähnlich den normalen Triplets. Die Componenten der Hauptlinie kleinerer Schwingungszahl sind ungewöhnlich dick, die Componenten der anderen Hauptlinie liegen einander sehr nahe. Der Satellit spaltet sich in 8 Componenten. Sechs Componenten schwingen senkrecht zu den Kraftlinien, die beiden anderen schwingen parallel den Kraftlinien und fallen zwischen die senkrecht schwingenden. Genauere Messungen stehen noch aus. Hier haben wir offenbar einen ähnlichen Fall, wie bei den oben betrachteten Serien im Spectrum von Mg, Ca, Sr, Zn, Cd, Hg. Es wiederholt sich beim Natrium, beim Kupfer, Silber, Aluminium, Thallium

1) J. R. Rydberg, K. Svensk. Vetensk. Akad. Handl. **23**. Nr. 11 (1890) p. 59. Vergl. auch C. Runge und F. Paschen, Ueber die Serienspectra der Elemente Sauerstoff, Schwefel und Selen. Wied. Ann. **61**. p. 664 (1897).

vermuthlich derselbe Mechanismus, aufgebaut aus den positiv geladenen Atomen der Elemente und den negativ geladenen viel kleineren intermolecularen Theilchen, deren Schwingungen die verschiedenen Spectren erzeugen. Im magnetischen Felde werden ihre Schwingungen in derselben Weise gestört und geben Anlass zu den beobachteten Typen, die sich mit den gleichen Schwingungsdifferenzen in den verschiedenen Spectren wiederholen. Merkwürdig ist dabei, dass dieselben Typen hier bei Elementen auftreten, die chemisch so wenig verwandt sind wie Aluminium oder Thallium zu Kupfer oder Silber.

537. Dieselben Typen werden auch bei gewissen characteristischen Linien im Spectrum von Mg, Ca, Sr, Ba, und vermuthlich auch Cd und Zn beobachtet und es werden dadurch die Vermuthungen von Rydberg[1]) auf das Glänzendste bestätigt, der diese Linien zu Paaren von gleicher Schwingungsdifferenz zusammengefasst und einander zugeordnet hat. Durch die Zerlegung im magnetischen Felde erhalten wir den Beweis, dass sie den bei Na, Cu, Ag, Al, Tl beobachteten Serien von Paaren durchaus entsprechen. So hat von den beiden starken Calciumlinien H und K, $\lambda = 3969$ und $\lambda = 3934$, die erste den Typus von D_1, die zweite den Typus von D_2. Diese beiden Linien sind damit als das erste Glied der Hauptserie aufzufassen, entsprechend den beiden Natriumlinien oder entsprechend den beiden Silberlinien $\lambda = 3383$ und $\lambda = 3281$ und den beiden Kupferlinien $\lambda = 3274$ und $\lambda = 3248$. Die beiden Calciumlinien $\lambda = 3737$ und $\lambda = 3706$, welche dieselbe Schwingungsdifferenz haben wie die Linien H und K, zeigen dieselben Typen in umgekehrter Reihenfolge. Damit kennzeichnet sich dieses Paar als ein Paar der zweiten Nebenserie. Die erste Nebenserie ist durch die Linien 3179.45 und 3158.98 vertreten, von denen die erste von einem Satelliten begleitet ist. Der Typus stimmt mit dem der ersten Nebenserie bei Kupfer, Silber, Aluminium, Thallium überein. Ganz ebenso hat schon Rydberg[2]) diese Calciumlinien aufgefasst; aber so lange die anderen Glieder der Serien nicht angegeben werden konnten, blieb die behauptete Analogie nur eine Vermuthung. Durch das Verhalten im magnetischen Felde ist die Analogie in einer viel sichreren Weise nachgewiesen. In der folgenden Tabelle sind die Wellenlängen der Linien angegeben, die in den Spectren anderer Elemente ausser Na, Cu, Ag, Al, Tl beobachtet sind mit denselben Typen der drei Serien:

	Hauptserie		1. Nebenserie			2. Nebenserie	
	Typus von D_1	Typus von D_2	Typus des Satelliten	Triplet	Triplet	Typus von D_2	Typus von D_1
Mg	2802.80	2795.63		2798.07	2790.88	2936.61	2928.74
Ca	3968.63	3933.83	3181.40	3179.45	3158.98	3737.08	3706.18
Sr	4215.66	4077.88	3475.01	3464.58	3380.89	4305.60	4161.95
Ba	4934.24	4554.21	4166.24	4130.88	3891.97	4900.13	4525.19

1) J. R. Rydberg, Recherches sur la constitution des spectres d'émission des éléments chimiques. K. Svensk. Vet. Akad. Handl. **23**. Nr. 11 (1890). Siehe p. 105—117.

2) J. R. Rydberg, Contributions à la connaissance des spectres linéaires. Öfv. af K. Vetensk.-Akad. Förhandl. 1893, No. 10, p. 677—691. Siehe p. 679. Auch Wied. Ann. **62** p. 119—131 (1894).

Im Spectrum von Zn und Cd haben die entsprechenden Linien höhere Schwingungszahlen. Aus diesem Grunde haben die Typen nicht deutlich erkannt werden können.

Ausser den angegebenen Typen treten noch eine Anzahl anderer auf. So haben Becquerel und Deslandres[1]) im Eisenspectrum die folgenden Typen gefunden, von denen einige neu sind.

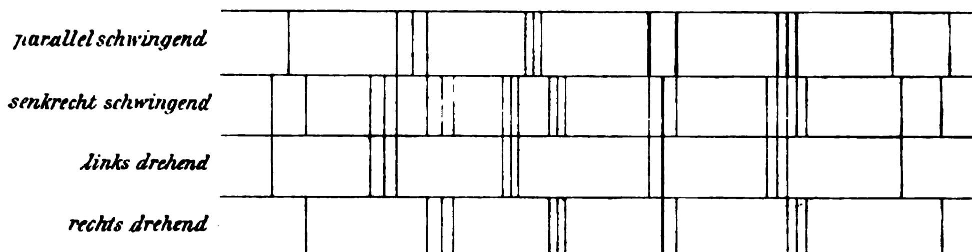


Fig. 57.

Sie geben ferner an, dass man die Eisenlinien in Kategorien ordnen könne, so dass innerhalb derselben Kategorie die Abstände der Componenten in Schwingungszahlen gemessen bei verschiedenen Linien entweder gleich sind oder in einfachen Verhältnissen 1 : 2 : 3 : 4 stehen.

1) H. Becquerel et H. Deslandres, Observations nouvelles sur le phénomène de Zeeman. C. R. 127. p. 18—24 (1898).

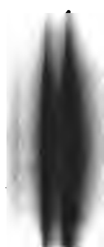
AUTOREN-REGISTER.

SACHREGISTER.

Druck von J. B. Hirschfeld in Leipzig.

Tafel I.

1.







2.








3.



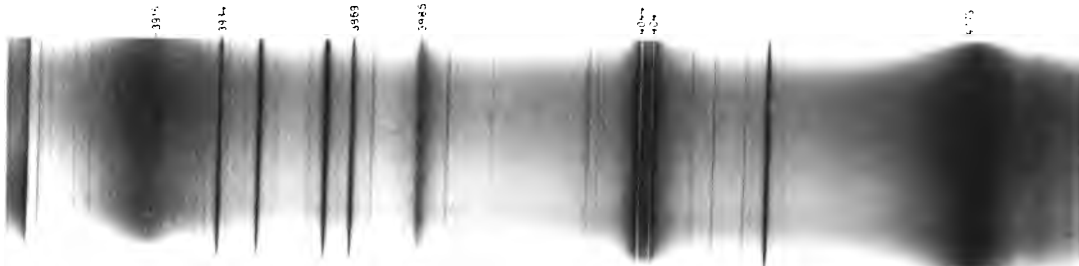
4.



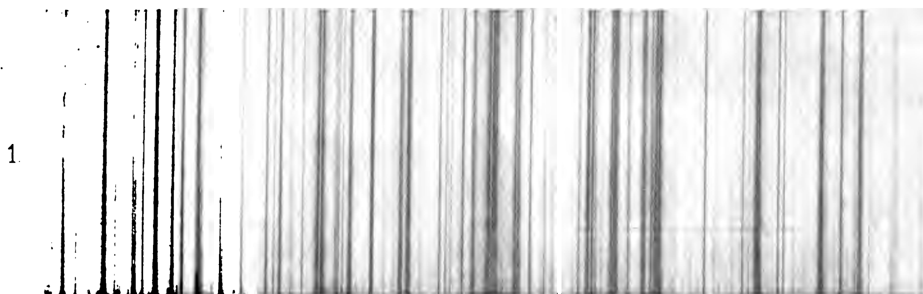


5.

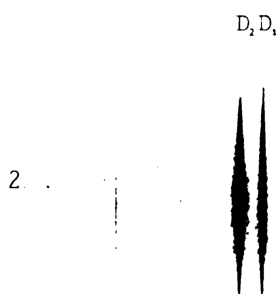
6.



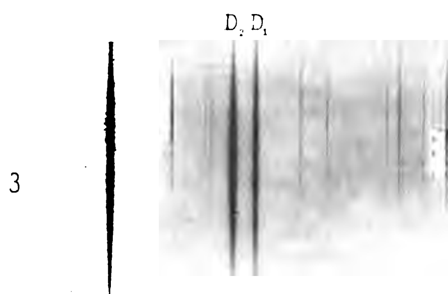
1



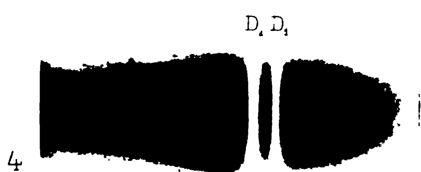
2



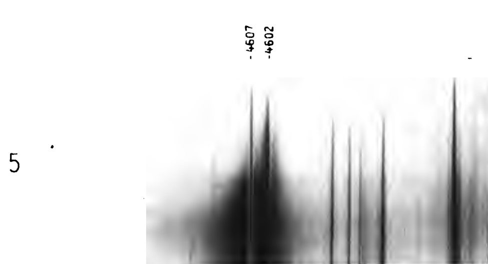
3



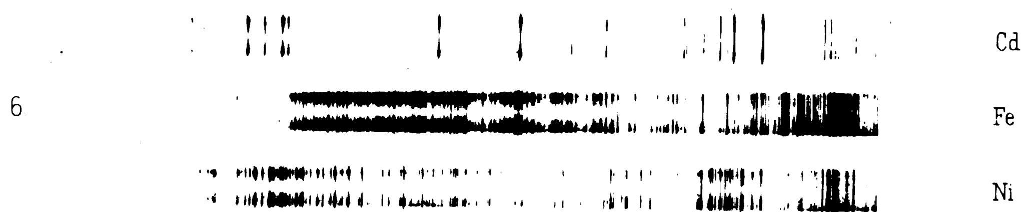
4



5

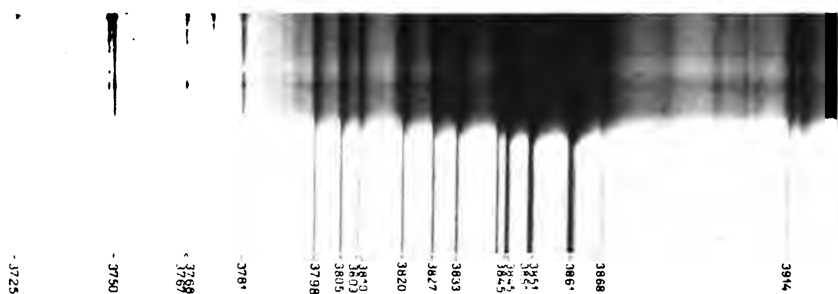


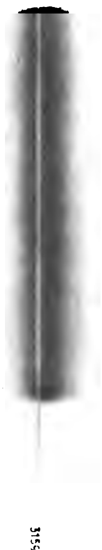
6

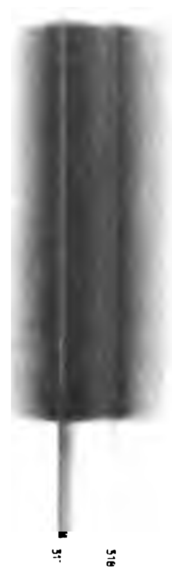




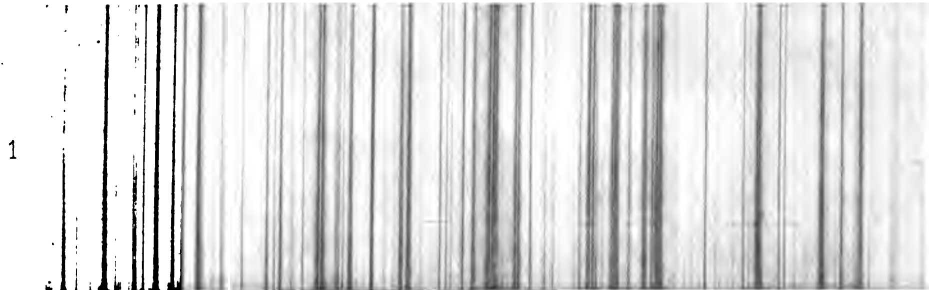



3725
3750
3768
3787
3798
3805
3820
3827
3833
3868
3914

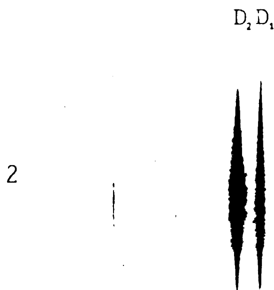



5181

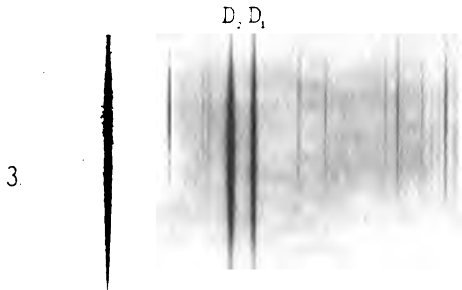
1



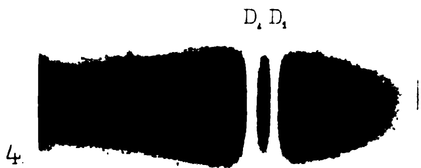
2



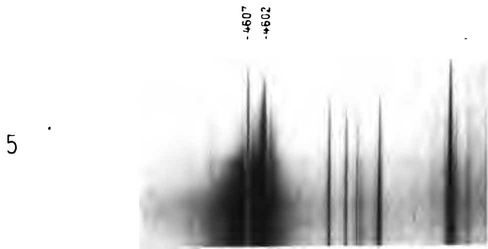
3



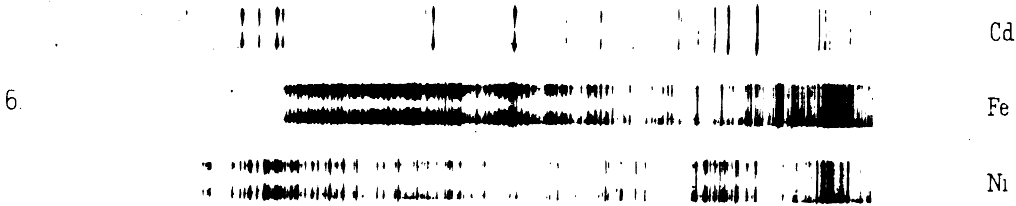
4



5



6



Tafel III.

